

**NMR-Untersuchungen an Bor-Stickstoff-
Verbindungen, N-Heterocyclen
und Aminen**

Bernd Wrackmeyer

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554608_0003

NMR-Untersuchungen an Bor-Stickstoff-Verbindungen,
N-Heterocyclen und Aminen

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Bernd Wrackmeyer

aus
Coburg

1973



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. H. Nöth
 2. Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 6. 1973

Die in diesem Buch enthaltenen Texte sind aus dem Jahr 1971 aus
dem Archiv des Bundesarchivs in Berlin entnommen. Die Texte sind
nicht verändert, sondern nur leicht bearbeitet.

Die in diesem Buch enthaltenen Texte sind aus dem Jahr 1971 aus
dem Archiv des Bundesarchivs in Berlin entnommen. Die Texte sind
nicht verändert, sondern nur leicht bearbeitet.

Die in diesem Buch enthaltenen Texte sind aus dem Jahr 1971 aus
dem Archiv des Bundesarchivs in Berlin entnommen. Die Texte sind
nicht verändert, sondern nur leicht bearbeitet.

Die in diesem Buch enthaltenen Texte sind aus dem Jahr 1971 aus
dem Archiv des Bundesarchivs in Berlin entnommen. Die Texte sind
nicht verändert, sondern nur leicht bearbeitet.

Die in diesem Buch enthaltenen Texte sind aus dem Jahr 1971 aus
dem Archiv des Bundesarchivs in Berlin entnommen. Die Texte sind
nicht verändert, sondern nur leicht bearbeitet.

MEINEN ELTERN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1971 bis Oktober 1972 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem Lehrer für die Unterstützung danken, die er mir gewährte. Sein großes Interesse, seine ständige Diskussionsbereitschaft und viele Anregungen führten mich zu dieser Arbeit und ihren Ergebnissen.

Dem Fond der chemischen Industrie bin ich für die Gewährung eines Stipendiums zu Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

SEITE

A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
A.I. Einleitung	1
A.II. Aufgabenstellung	1
B. Beschreibung der NMR-Meßmethoden	4
B.I. Allgemeines über NMR	4
B.II. Die chemische Verschiebung	5
a) Allgemeines	5
b) Chemische Verschiebung von ^1H , ^{11}B und ^{14}N	7
1. ^1H	7
2. ^{11}B	8
3. ^{14}N	8
B.III. Empirische und halbquantitative Behandlung von chemischen Verschiebungen	9
B.IV. Grenzen der Interpretation	10
C. Ergebnisse und Diskussion	11
C.I. Amine und einfache Aminoborane	11
a) Amine	11
b) Einfache Aminoborane	17
c) Hydrazinoborane	25
d) Protonenspektren von Aminoboranen	26
e) Besteht eine Korrelation zwischen ν_{BN} und $\delta^{14}\text{N}$?	31
C.II. Isoelektronische, bzw. isostrukturelle Analoga der Aminoborane	33
C.III. Borverbindungen mit verschiedenen π -bindungsfähigen Gruppen	43
a) Vergleich zwischen Gruppen, die N, O, S oder P am Bor-Atom gebunden enthalten	43
b) Dialkylamino-halogeno-borane	58
c) Vinylloge Systeme als Substituenten am Bor	62
d) Protonenspektren	67

C.IV. Dreibindige Bor-Stickstoff-Verbindungen mit Substituenten am Stickstoff, die mit dem Bor um das freie Elektronenpaar konkurrieren	72
a) Borazine	72
b) Diboryl-amine	73
c) N-Silylamino-borane und Silylamine	78
d) N-Boryl-sulfonamide	84
e) B-N-P-Systeme	85
f) B-ständiger Stickstoff als Teil eines heteroaromatischen Systems	85
g) Protonenspektren	101
C.V. Bor-Stickstoff-Verbindungen mit vierbindigem Bor	110
a) Bindungsverhältnisse	110
b) Auswahlkriterien für Donoren und Akzeptoren	110
c) Addukte von Donoren, die sp^3 -hybridisierten Stickstoff enthalten	111
d) Addukte von Donoren, die sp^2 -hybridisierten Stickstoff enthalten	114
1. 6-Ring-Heteroaromaten	114
2. 5-Ring-Heteroaromaten	121
3. Lysidin-Derivate, -Addukte	139
C.VI. Zur Vorhersage von σ_{14-N} für Amine, ihren Addukten und Salzen	142
D. Beschreibung der Versuche und der Meßmethodik	150
D.I. NMR-Messungen	150
a) ^{14}N -NMR	150
b) ^{11}B -NMR	150
c) 1H -NMR	151
D.II. Präparative Arbeiten	151
a) Allgemeines	151
b) Ausgangsverbindungen	151

	<u>SEITE</u>
-) Präparate	152
D.III. Dank	176
E. Zusammenfassung	177
E.I. Dreibindige Bor-Stickstoff-Verbindungen	177
E.II. Bor-Stickstoff-Verbindungen mit vierbindigem Bor	179
E.III. Amine, Silylamine, Heterocyclen	180
F. Literaturverzeichnis	181

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen :

Me	Methyl
Ät	Äthyl
Pr	Propyl
Bu	Butyl
Ph	Phenyl
iPr	iso-Propyl
sBu	sekundär-Butyl
tBu	tertiär-Butyl
nBu	normal-Butyl
δ	chemische Verschiebung
Δ	Differenz chemischer Verschiebungen oder einfach Differenz
$h_{1/2}$	Halbhöhenbreite oder Halbwertsbreite eines Resonanzsignals

A. Einleitung und Aufgabenstellung

A.I. Einleitung

Die Anwendung von Kernresonanzmessungen in der Chemie hat seit der Entwicklung von einfach zu handhabenden Geräten mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Für viele Chemiker steht daher diese Meßmethode mittlerweile wegen ihrer Genauigkeit und Informationsdichte an erster Stelle zur Überprüfung präparativer Ergebnisse. Große Verdienste hat sich die magnetische Kernresonanz dadurch erworben, daß man sie zur Klärung von Strukturen und zur Deutung von Bindungsverhältnissen heranziehen kann, um nur zwei Beispiele aus der großen Palette von Anwendungsmöglichkeiten zu nennen. Diese Beispiele bildeten auch den Ausgangspunkt für diese Arbeit.

A.II. Aufgabenstellung

Die Chemie des Bors und die Struktur der Borverbindungen werden hauptsächlich durch das freie p_z -Orbital am B-Atom bestimmt. In dreibindigen Borverbindungen ist es entweder unbesetzt, oder es wird durch π -Wechselwirkungen mit entsprechenden Liganden in Anspruch genommen. In vierbindigen Borverbindungen, wo man dem Bor eine sp^3 -Hybridisierung zuschreibt, übernimmt ein Donormolekül über ein freies Elektronenpaar die Auffüllung des Sextetts zu einem Elektronenoktett am Bor.

Für die Untersuchung von Bindungsverhältnissen in Borverbindungen bietet sich besonders die 11-B -Kernresonanz an¹⁾, da sie Auskunft über die elektronische Umgebung des 11-B -Kernes geben sollte. Ebenso können auch Protonenresonanzspektren von Nutzen sein, die zwar in geringerem Maße, aber doch merklich von den elektronischen Verhältnissen am Boratom beeinflusst werden²⁾. IR-Untersuchungen an Borverbindungen BX_3 zeigen³⁾⁴⁾, daß für dreibindiges Bor bei π -bindungsfähigen Liganden X eine BX -Bindungsordnung größer als 1 vorliegt⁵⁾⁶⁾. Zu gleichen Befunden führen Röntgenstrukturuntersuchungen an Aminoboranen⁷⁾⁸⁾⁹⁾. Ebenso sind die Dipolmomente von Aminoboranen¹⁰⁾ mit

einer erhöhten Bindungsordnung zwischen Bor und Stickstoff in Einklang. Obwohl diese Analogie der Bor-Stickstoff-Bindung mit der isoelektronischen C=C-Doppelbindung längst bekannt ist¹¹⁾, ergaben ^{14}N -NMR-Messungen neue Gesichtspunkte¹²⁾. An zahlreichen Beispielen soll mit Hilfe von ^{14}N -Resonanzmessungen gezeigt werden, wie sich die Bindung zwischen Bor und Stickstoff in Abhängigkeit von der Anzahl der Aminogruppen am Bor ändert.

Die erhaltenen Ergebnisse legten einen Vergleich mit Amiden, sowie mit isoelektronischen Verbindungen, wie Guanidinium-, Amidinium- oder Immoniumsalzen, nahe. Ebenso sollten ^{14}N -NMR-Messungen Aufschluß über die π -Donatorfähigkeit anderer Liganden geben, etwa durch Untersuchung von Aminoborane des Typs $\text{ROB}(\text{NR}_2)_2$ etc., da die "Konkurrenz" zu einer Schwächung der BN-Bindung führen sollte. Ein weiteres Problem stellte sich in der Frage, welchen Einfluß die Substituenten am Stickstoff auf das Bor-Stickstoff-Bindungssystem ausüben. Auch hier werden – wie in allen anderen möglichen Fällen – ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanz gemeinsam zur Deutung herangezogen. Die Untersuchungen beschränkten sich dabei weitgehend auf Substituenten am Stickstoff, die ebenso wie das Bor um das freie Elektronenpaar am Stickstoff konkurrieren können.

Untersuchungen mit Hilfe von ^{11}B -NMR an vierbindigen Borverbindungen¹⁾ zeigten erwartungsgemäß einen deutlichen Unterschied in den chemischen Verschiebungen verglichen mit Verbindungen des dreibindigen Bors. Die zahllosen Addukte, die von dreibindigen Borverbindungen hinreichend großer Lewis-Azidität mit Aminen eingegangen werden, regten ebenfalls zu vielen Untersuchungen an. Naturgemäß konnte nur ein kleiner Ausschnitt gewählt werden, nämlich BH_3 -, BMe_3 - und BÄt_3 -Addukte mit verschiedenen Basen. Insbesondere stand dabei die Frage im Vordergrund: Wie ändert sich die chemische Verschiebung von ^{14}N in Aminen mit sp^3 -hybridisiertem Stickstoff, in 6-Ringheteroaromaten (Pyridin, Chinolin etc.) und 5-Ringheteroaromaten (Imidazol, Pyrazol etc.) mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff bei der

Adduktbildung mit den oben angeführten Akzeptoren?

Nicht zuletzt galt es auch die ^{14}N -Resonanzen aller Ausgangssysteme, d.h. die der Amine und N-Heterocyclen zu vermessen, zumal diese eventuell als Bezugssysteme dienen konnten.

B. Beschreibung der NMR-Meßmethoden

P.I. Allgemeines über NMR

Kernresonanzmessungen gehörten noch einige Zeit nach ihrer Entdeckung im Jahre 1945 zu recht schwierigen Experimenten, da die Methode gemessen an anderen, wie UV, IR oder ESR sehr unempfindlich war. Der Grund liegt in dem geringen Energieunterschied zwischen den Spinzuständen, der durch das angelegte Magnetfeld hervorgerufen wird. Je stärker dieses Magnetfeld ist, um so größer wird die Energiedifferenz, um so leichter ist infolge unterschiedlicher Besetzung der Spinzustände die Resonanz zu messen. So entwickelte sich die NMR-Messung parallel zur Entwicklung immer stärkerer Magnetfelder von maximaler Homogenität. Trotz der enorm raschen Fortschritte, die erzielt wurden, macht auch heute noch die Messung bestimmter Kerne aus mehreren Gründen Schwierigkeiten. So treten viele magnetisch aktive Isotope nur in geringer Häufigkeit auf (z.B. ^{13}C oder ^{15}N), oder die Kerne besitzen nur ein geringes kernmagnetisches Moment, was ihre Empfindlichkeit für die Messung herabsetzt. Ein weiterer Grund ist in großen Linienbreiten zu suchen, die man oft bei Resonanzsignalen von Kernen findet, die einen Kernspin $> 1/2$ haben. In diesen Kernen liegt eine unsymmetrische Ladungsverteilung vor, die zu einem Quadrupolmoment Q führt. Kerne besitzen kein elektrisches Dipolmoment, so daß ihre Energie unabhängig von ihrer Orientierung in einem einheitlichen elektrischen Feld ist. Existiert jedoch ein elektrischer Feldgradient, etwa durch eine unsymmetrische Umgebung des Korns hervorgerufen, so führt dies zu einer Verschiebung der Energieniveaus der Spinzustände. Der elektrische Feldgradient kann seinen Ursprung im Molekül (eine kovalente Bindung) oder in der kristallinen Umgebung haben. In Flüssigkeiten sind meistens die intermolekularen Feldgradienten wegen der Brown'schen Molekularbewegung zu vernachlässigen. Dies gilt jedoch nicht für die intramolekularen Feldgradienten, die man für kovalente Bindungen findet. Ein zusätzlicher Relaxationsmechanismus wird für die angeregten Spinzustände wirksam, die Relaxationszeit nimmt ab. Die Halbwertsbreiten der Resonanzsignale sind nach der Unschärferelation indirekt proportional

zu den Relaxationszeiten. Kürzere Relaxationszeiten bedingen also zunehmende Linienbreiten.

Legt man die natürliche Häufigkeit der Isotope zu Grunde, so sind von den Kernen mit dem Spin $1/2$, 1-H , 19-F , 31-P gut zu messen. 13-C und 15-N , ebenfalls vom Spin $1/2$, kommen mit geringer natürlicher Häufigkeit vor und ein vergleichsweise kleines magnetisches Moment bedingt einen größeren meßtechnischen Aufwand.

Von Kernen mit einem Spin $> 1/2$ sollen hier nur 11-B und 14-N erwähnt werden. 11-B besitzt einen Kernspin von $3/2$, bei ausreichender natürlicher Häufigkeit (81,17 %) und einem beachtlichen kernmagnetischen Moment, so daß die 11-B-NMR -Spektren trotz oft großer Linienbreiten leicht zu messen sind. 14-N hat hingegen einen Spin von 1; seine natürliche Häufigkeit beträgt fast 100 %, jedoch ist das kernmagnetische Moment so klein, daß die Empfindlichkeit nur etwa $1/1000$ der von Protonen entspricht.

B.II. Die chemische Verschiebung

a) Allgemeines

Die Erstellung einer absoluten Skala für die Meßwerte, die für verschiedene Kerne erhalten werden, ist infolge der großen Differenzen zwischen den einzelnen Kernen ohne praktischen Wert. Aus diesem Grunde wählt man für jeden Kern eine Verbindung aus, deren Resonanzlage als Bezugspunkt festgelegt wird. Diese Verbindung sollte gut zu handhaben und leicht verfügbar sein. Ihr Resonanzsignal sollte im Interesse einer genauen Auswertung der anderen Signale möglichst scharf sein. Das Resonanzsignal anderer Verbindungen wird auf den Bezugspunkt als Nullpunkt ermittelt. Die jeweilige Differenz wird als chemische Verschiebung δ bezeichnet und in der Einheit ppm (parts per million) angegeben. Positive δ bezeichnen eine Resonanzlage bei höherem magnetischem Feld als die des Standards, negative δ beziehen sich auf tieferes magnetisches Feld. Entsprechend wird von Hochfeld- und Tieffeldverschiebungen gesprochen.

Für Physiker und Chemiker war es gleichermaßen interessant, herauszufinden, worauf die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen für die einzelnen Verbindungen beruhen.

Grundlegend waren die Arbeiten von Lamb¹⁴⁾, die es erlaubten, Abschirmkonstanten für Atome im 1S -Zustand zu berechnen. Ramsey erweiterte die Theorie der chemischen Verschiebung für Kerne in isolierten Molekülen. Die Lamb'sche Formel wurde um einen paramagnetischen Korrekturfaktor erweitert, der die Wechselwirkung aller Teilchen im Molekül mit dem gemessenen Kern beinhaltet¹⁵⁾.

Saika und Slichter teilten die Abschirmung eines Kernes in einem Molekül in verschiedene Beiträge auf¹⁶⁾, einen diamagnetischen Term σ_d , der der Lamb-Formel entspricht, einen paramagnetischen Term σ_p , der die Störungen der kugelsymmetrischen elektronischen Umgebung um den Kern durch Bindungen wiedergibt, und einen Term σ_N , der die Anisotropieeffekte im Molekül zusammenfaßt. Die Gesamtabschirmung σ eines Kernes wird dann folgendermaßen wiedergegeben:

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_N$$

Hiermit ist auch dem Chemiker ein Modell gegeben, das er zur Interpretation von Bindungsverhältnissen in empirischer Form anwenden kann.

σ_d ist ein positiver Term, in ihm geht die Elektronendichte um den Kern und ihr Abstand zum Kern ein. Je höher die Elektronendichte in Kernnähe, desto größer wird σ_d .

Für σ_p liegen die Verhältnisse viel schwieriger. Die kugelsymmetrische Verteilung der Elektronendichte um den Kern, die für maximales σ_d angenommen wird, wird durch die Bindungen zu anderen Kernen gestört. Die Gesamtabschirmung des Kernes nimmt daher mit zunehmender Störung dieser Kugelsymmetrie ab, die Resonanz erfolgt bei tieferem Feld. σ_p ist demnach ein negativer Term. Nach Jameson und Gutowski gilt für Elemente aus der zweiten Periode¹⁷⁾:

$$\sigma_p = - \frac{2}{3} \cdot \frac{e^2 h^2}{m^2 c^2} \cdot \frac{1}{\Delta E} \cdot \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \cdot P_u$$

ΔE : mittlere elektronische Anregungsenergie des Systems

$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$: mittlerer Radius r^{-3} für 2p-Elektronen

P_u : Besetzung des 2p-Orbitals

Mit der Annahme einer mittleren elektronischen Anregungsenergie wurde bereits eine Vereinfachung vorgenommen, da eigentlich alle Anregungsenergien getrennt betrachtet werden müßten. Entscheidend ist jedoch, daß ζ_p umgekehrt proportional zu ΔE ist. Dies bedeutet, daß bei niedrig liegenden Elektronenanregungszuständen ζ_p groß wird, d.h., die Gesamtabschirmung wird kleiner, die Resonanz erfolgt bei tieferem Feld. Besonders krass tritt dieser Fall bei paramagnetischen Substanzen auf.

ζ_N schließlich umfaßt Anisotropieeffekte, wie sie von Spiesecke und Schneider¹⁸⁾ beschrieben werden. Das Vorzeichen dieses Terms kann von Fall zu Fall verschieden sein.

b) Chemische Verschiebung von 1-H, 11-B und 14-N

1. 1-H

Die Literatur über die chemische Verschiebung von 1-H ist so umfangreich und erfaßt so viele spezielle Details, daß hier darauf verzichtet werden muß eine kurze Zusammenfassung zu geben. Die für die Diskussion der eigenen Messungen erforderlichen Grundlagen und Voraussetzungen werden an den dafür geeigneten Stellen aufgeführt. Es ist bekannt, daß hauptsächlich ζ_d und Anisotropieeffekte der verschiedensten Art berücksichtigt werden müssen. Ebenso nehmen Lösungsmittel oder paramagnetische Substanzen einen großen Einfluß auf δ_{1-H} ^{13) 19)}.

2. 11-B ⁹

Die Anzahl der Arbeiten, die die quantenmechanische Behandlung der 11-B-Kernresonanz beinhalten, ist gering. So muß auch hier, wie in früheren Arbeiten mehr von empirischen Betrachtungen ausgegangen werden²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾. Nöth und Vahrenkamp¹⁾ fanden, daß für dreibindige Borverbindungen eine Separierung von σ - und π -Bindungsanteilen zur chemischen Verschiebung möglich ist. Die Hochfeldverschiebung von δ_{11-B} beim Übergang vom dreizum vierfach koordinierten Bor kann mit einer Zunahme von σ_d erklärt werden. Diese resultiert a) aus einer zunehmenden Elektronendichte um den Kern und b) aus der Annäherung an eine kugelsymmetrische Ladungsverteilung. Vermutlich nimmt σ_p ab, da ΔE zunimmt.²⁴⁾²⁵⁾

3. 14-N

Das Problem, in welchem Maße σ_d oder σ_p zur chemischen Verschiebung eines Kerns beitragen, wird in der Literatur recht unterschiedlich behandelt. Für 19-F wird einmal der Beitrag von σ_d zum gesamten Bereich von δ_{19-F} nur mit 1 % angegeben¹⁶⁾. Andere Autoren fanden für diesen Kern, daß σ_d zwar kleiner als σ_{psei} , jedoch nicht zu vernachlässigen ist²⁶⁾²⁷⁾. Karplus und Pople ermittelten in ihren Berechnungen über δ_{13-C} einen Anteil von σ_d in der Größenordnung von etwa 10 % über den Bereich von 200 ppm²⁸⁾.

Eine vergleichende Betrachtung von σ_d und σ_p für δ_{14-N} ergibt kein einheitliches Bild. Einige Autoren betrachten σ_d als weitgehend vernachlässigbar²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾³²⁾³³⁾³⁴⁾, während andere einen starken Einfluß von σ_d auf δ_{14-N} einräumen²⁶⁾³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾³⁸⁾. Es ist offensichtlich, daß die vielen Verbindungstypen des Stickstoffs einerseits die Anwendungsbreite der Meßmethode erhöhen, andererseits jedoch eine Interpretation der chemischen Verschiebung erschweren. Ein einfaches Beispiel hierfür ist die Tatsache, daß für δ_{14-N} keine einfache Trennung zwi-

schen den verschiedenen Hybridisierungen des Kerns möglich ist, wie beispielsweise für δ^{11-B} . So überschneiden sich zum Beispiel die Bereiche für δ^{14-N} von Harnstoffderivaten und Aminen. Auch δ^{14-N} von Isocyanaten (RNCO) liegt im selben Bereich wie δ^{14-N} von Aminen, abgesehen in beiden Fällen unterschiedliche Bindungswinkel am Stickstoff vorliegen.

B.III. Empirische und halbquantitative Behandlung von chemischen Verschiebungen

Die Bemühungen, chemische Verschiebungen nach quantenmechanischen Grundlagen zu berechnen, scheitern zumeist an der ungenügenden Kenntnis der Wellenfunktionen der Verbindungen, an den meist nur abschätzbaren ΔE -Werten und an dem in vieler Hinsicht unberechenbarem Term G_{N^*} . Paul und Grant³⁹⁾, Adams und Lindemann⁴⁰⁾ gelang es, δ^{13-C} von Alkanen empirisch vorherzusagen. Sie ordneten bestimmten Struktur-faktoren Anteile von δ^{13-C} zu. Auch die Regel der paarweisen Additivität wurde ein wertvolles Hilfsmittel, um chemische Verschiebungen vorauszuberechnen. In der ^{13}C -Resonanz gelang dies an Methanderivaten⁴¹⁾. Für bestimmte Verbindungstypen gelang dies auch für ^{19}F , ^{11}B , ^1H und ^{15}N ⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾. Die theoretischen Grundlagen hierfür finden sich in der Arbeit von I. Vladimiroff und E.R. Malinowski⁴²⁾. Danach wird jede Wellenfunktion eines Substituenten durch die Wellenfunktion eines anderen beeinflusst, was sich, wenn sich die Substituenten in chemisch äquivalenten Positionen – etwa in den Ecken eines Tetraeders – aufhalten, in gleichbleibenden Beiträgen zur Verschiebung des betreffenden Kerns auswirkt.

Spielvogel und Purser fanden sowohl eine lineare Abhängigkeit zwischen δ^{11-B} und δ^{13-C} ⁴⁵⁾, als auch eine lineare Beziehung zwischen den entsprechenden paarweise additiven Parametern beider Kerne⁵¹⁾. Für δ^{14-N} liegen noch keine analogen Berechnungen vor, von einigen Nitroalkanen abgesehen⁵⁸⁾.

B.IV. Grenzen der Interpretation

Bei allen gewonnenen Kenntnissen über die Kernresonanz darf man doch die gesteckten Grenzen nicht übersehen. Hier gründet sich alles, wie in vielen anderen naturwissenschaftlichen Bereichen auch, auf ein Modell, das sehr oft, infolge mangelnder Informationen, nochmals vereinfacht wird.

Nicht umsonst geht also das Bestreben dahin, von jeder Verbindungs-
klasse möglichst viele Verbindungen zu vermessen, um dadurch die
Unsicherheiten in der Theorie durch empirische Zusammenhänge zu
kompensieren.

C. Ergebnisse und Diskussion

C.I. Amine und einfache Aminoborane

a) Amine

Ein Vergleich von Aminen mit Aminoboranen ist zwar infolge der unterschiedlichen Hybridisierung des Stickstoffs nicht unbedingt folgerichtig, doch kann man an den Aminen die Einflüsse verschiedener Alkylgruppen R am besten studieren, etwa unter Normierung auf NH_3 als Bezugsbase. Falls in den vergleichbaren Aminoboranen durch Variation des Restes R am Stickstoff ähnliche Differenzen von $\int^{14}\text{-N}$ verursacht werden, so kann man daraus auf gleichsinnige Beiträge der Alkylgruppen zu $\int^{14}\text{-N}$ schließen, die dann unabhängig von der Geometrie um das N-Atom wären.

In Tabelle 1 (S. 12) sind alle gemessenen Amine mit ihren $\int^{14}\text{-N}$ -Werten angeführt. Soweit bekannt wurden auch $\int^{15}\text{-N}$ -Werte mit aufgenommen³⁴⁾⁴³⁾.

Eine erste Zusammenfassung über $\int^{14}\text{-N}$ -Werte von Aminen findet sich in einer Arbeit von Witanowski und Januszewski⁴⁷⁾. Die $\int^{15}\text{-N}$ -Werte einiger Amine wurden von Roberts und Lichter⁴³⁾ ausführlich diskutiert. Die Daten der Tabelle 1 (S. 12) zeigen, daß bei primären Aminen zunehmende Kettenlänge und Kettenverzweigung eine Tieffeldverschiebung verursacht. Z. B.:

MeNH_2	ÄtNH_2	nPrNH_2	nBuNH_2	
MeNH_2	ÄtNH_2	iPrNH_2	tBuNH_2	<u>Tieffeldverschiebung</u>

nBuNH_2 sBuNH_2 tBuNH_2
Ebenso erfolgt beim Übergang vom primären zu sekundären und von diesem zu tertiären Aminen eine zunehmende Tieffeldverschiebung von $\int^{14}\text{-N}$.

ÄtNH_2	$\text{Ät}_2\text{NH}$	$\text{Ät}_3\text{N}$	<u>Tieffeldverschiebung</u>
-----------------	------------------------	-----------------------	-----------------------------

Diese Effekte konnten auch in Alkylammoniumsalzen nachgewiesen werden⁴⁷⁾. Mit welchem Anteil σ_d oder σ_p zu den beobachteten Tieffeldverschiebungen beitragen, ist nicht unmittelbar zu unterscheiden. Die Erklärungen von Grinter und Mason³⁷⁾ sind jedoch einleuchtend. Danach trägt

Tabelle 1 * : $\delta^{14}\text{-N}$ -Werte, Halbhöhenbreiten, $\delta^{15}\text{-N}$ -Werte

Verbindung	von Aminen			$\delta^{15}\text{-N}$ (ppm)
	$\delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ ** (Hz)	Lsgm ***	
NH_3	+ 383 ⁴⁷⁾	22	-	
	376	150	H_2O	
	376	150	$\text{Ät}_2\text{O}$	
MeNH_2	378 ⁴⁷⁾	65	-	
	378 ⁴⁷⁾	75	Dioxan	
	370 ⁴⁷⁾	350	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	
	375	425	H_2O	
	371	84	$\text{Ät}_2\text{O}$	
Me_2NH	371 ⁴⁷⁾	98	-	
	370 ⁴⁷⁾	110	Dioxan	
	362 ⁴⁷⁾	400	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	
	373	425	H_2O	
	367	110	$\text{Ät}_2\text{O}$	
Me_3N	365 ⁴⁷⁾	110	-	
	365 ⁴⁷⁾	110	Dioxan	
	340 ⁴⁷⁾	650	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	
	365	-	H_2O	
	357	125	C_6H_6	
ÄtNH_2	365	110	$\text{Ät}_2\text{O}$	
	355 ⁴⁷⁾	70	-	
	355 ⁴⁷⁾	90	Dioxan	
	351 ⁴⁷⁾	350	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$	
	365	487	H_2O	
	352	71	$\text{Ät}_2\text{O}$	

*) Soweit nicht durch Literaturzitate belegt, liegen den angegebenen Werten eigene Messwerte zugrunde. Die Lösungsmittelabhängigkeit von $\delta^{14}\text{-N}$ ergibt sich aus dieser Tabelle. Konzentrationsabhängigkeiten wurden nicht näher untersucht.

**) Ein - bedeutet, daß das Resonanzsignal nicht zur Angabe einer zuverlässigen Halbwertsbreite $h_{1/2}$ geeignet ist.

***) Falls ein Zeichen - angegeben, wurde die Verbindung ohne Zugabe von Lösungsmittel vermessen.

Tabelle 1 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$\nu_{1/2}$ (Hz)	Lsgm	$\int^{15}\text{-N}$ (ppm)
$\text{Ät}_2\text{NH}$	+ 332 ⁴⁷⁾	180	-	+ 327,9 ⁴³⁾
	336	158	-	
	332 ⁴⁷⁾	195	Dioxan	
$\text{Ät}_3\text{N}$	327 ⁴⁷⁾	320	-	
	329 ⁴⁶⁾		-	
	323	310	-	
nPrNH_2	359 ⁴⁷⁾	85	-	356,0 ⁴³⁾
	360 ⁴⁷⁾	110	Dioxan	
	360	122	-	
nPr_2NH	339	396	-	
iPrNH_2	334 ⁴⁷⁾	100	-	332,2 ⁴³⁾
	335 ⁴⁷⁾	100	Dioxan	
	340	72	-	
iPr_2NH	308	122	-	298,3 ⁴³⁾
nBuNH_2	359 ⁴⁷⁾	200	-	352,3 ⁴³⁾
	349	180	-	
nBu_2NH	351 ⁴⁷⁾	450	-	
	333	640	-	
nBu_3N	316	2140	-	
sBuNH_2	346	166	-	335,4 ⁴³⁾
tBuNH_2	319 ⁴⁷⁾	98	-	317,4 ⁴³⁾
	320 ⁴⁷⁾	115	Dioxan	
	311	168	-	
	316 ⁴⁷⁾	270	$\text{NaOH/H}_2\text{O}$	
	386	138	-	387,2 ⁴³⁾
	386	131	$\text{Ät}_2\text{O}$	
	364	215	-	
	344	214	-	337,3 ⁴³⁾

Tabelle 1 - Fortsetzung

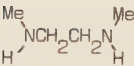
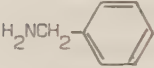
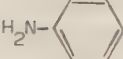
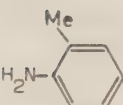
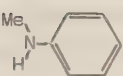
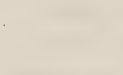
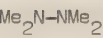
Verbindung	δ_{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm	δ_{15-N} (ppm)
	+ 340 ⁴⁶⁾ 343	390	Ät ₂ O -	+ 336,5 ⁴³⁾
	343 345	430 350	- Ät ₂ O	
	344	1630	MeOH	340,3 ⁴³⁾ (Dioxan)
	344	640	-	
	356 343	460 286	- Ät ₂ O	343,7 ⁴³⁾
	297	266	Ät ₂ O	
$H_2NCH_2CH_2NH_2$	363 ⁴⁷⁾ 365 ⁴⁷⁾	160 160	- Dioxan	358,7 ⁴³⁾
	334 338	470 387	- Ät ₂ O	
$HOCH_2CH_2NH_2$	364 ⁴⁷⁾ 358	900 970	- MeOH	359,6 ⁴³⁾
$EtO(CH_2)_3NH_2$	351	255	-	
$(H_2N(CH_2)_3)_2NH$	366	551	-	
$(H_2NCH_2CH_2)_2NH$	358	640	-	
	337 ⁴⁷⁾ 340 ⁴⁷⁾ 338	185 185 263	- Dioxan -	333,3 ⁴³⁾

Tabelle 1, - Fortsetzung

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm	$\int 15\text{-N}$ (ppm)
 + 351		620	-	
	356 ⁴⁷⁾	220	-	352,4 ⁴³⁾
	319 ⁴⁷⁾ 330 ⁴⁶⁾	700	- -	319,3 ⁴³⁾
	323	1415	-	
	321	1070	-	
	328 ⁴⁶⁾ 328 ⁴⁶⁾ 323	1370	- Ät ₂ O -	328,66 ⁴³⁾
	312 ⁴⁶⁾		H ₂ O	328,66 ³⁴⁾
	a: 314 b: 290	420 450	Ät ₂ O	a: 321,99 ³⁴⁾ b: 299,44 ³⁴⁾
	301	532	-	300,53 ³⁴⁾
	a: 320 b: 284	235 235	-	a: 316,61 ³⁴⁾ b: 275,29 ³⁴⁾
				271,52 ³⁴⁾

jeder Substituent zu σ_d und zu σ_p bei. σ_d steigt von H über Me zu Ät usw. an, ebenso auch σ_p . Wegen $|\sigma_p| > \sigma_d$ resultiert die beobachtete Tieffeldverschiebung.

Mit zunehmender Kettenlänge und Alkylsubstitution am Stickstoff wächst die Linienbreite der Signale an, wie aus den Halbwertsbreiten in Tabelle 1 (S. 12) hervorgeht. Dadurch leidet die Genauigkeit der Meßergebnisse. Auch Wasserstoffbrückenbindungen führen zu höheren Linienbreiten⁴⁷⁾. Ein Vergleich der Halbhöhenbreiten einiger Amine, die in Substanz, in Wasser, wie auch in Äther vermessen wurden, belegt dies deutlich. In Äther werden meist beträchtlich schärfere Signale beobachtet, was wohl auf ein Aufbrechen der N-H...N-, N-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen ist. Besonders deutlich kennt man diesen Effekt beim Vergleich einer wässrigen Trimethylaminlösung mit reinem Trimethylamin oder dessen Lösungen in Äther oder Benzol. Man muß daraus schließen, daß die Linienverbreiterung vor allem auf N-H...O-Brückenbindungen beruht. Die großen Linienbreiten verhindern oft auch die Beobachtung von Resonanzsignalen magnetisch nicht äquivalenter Stickstoffatome, z. B. im N-Methyl-piperazin.

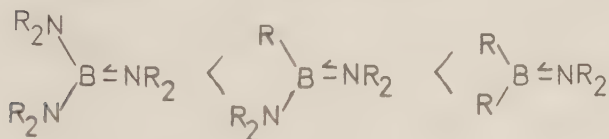
Bei phenylsubstituierten Aminen, deren Halbwertsbreiten ebenfalls sehr groß sind, tritt ein Abschirmungsverlust auf, der durch einen erhöhten σ_p -Beitrag erklärt werden könnte⁴⁷⁾. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs steht in Wechselwirkung mit dem π -System des Phenylrestes, was z.B. in der erhöhten Reaktivität des Anilins gegenüber elektrophiler Substitution, sowie in der geringeren Basizität dieser Verbindungen zum Ausdruck kommt.

Bei methylierten Hydrazinen lassen sich allerdings getrennte Signale für die magnetisch nicht äquivalenten Stickstoffatome beobachten. Doch erst ein Vergleich mit den borylierten Hydrazinen (vgl. Tabelle 2, S. 18), ermöglicht eine eindeutige Zuordnung der Resonanzsignale. Danach stammt das Signal bei tieferem Feld von der NH_2 -Gruppe, das bei höherem Feld vom methylierten Stickstoff. Diese Zuordnung steht im Gegensatz zu den Erfahrungen, die aus den $\int 14-N$ -Werten für Amine

gewonnen wurden. Die getroffenen Zuordnungen werden durch ^{15}N -NMR-Messungen bestätigt³⁴⁾. Ob bei den Methylhydrazinen Assoziationseffekte eine Rolle spielen, müßten weitere Untersuchungen zeigen.

b) Einfache Aminoborane

Die Analogie der Bor-Stickstoff-Bindung in Aminoboranen zur C=C-Doppelbindung in Alkenen gab, wie schon erwähnt, zu vielen Untersuchungen Anlaß. Nach allen bisher bekannten Fakten steigt die BN-Bindungsordnung in folgender Reihenfolge:



Nach ^{11}B -Kernresonanzdaten erfolgt in gleicher Richtung eine Tieffeldverschiebung, d. h. man beobachtet eine schlechtere Abschirmung des Borkerns¹⁾. Die ^{14}N -Kernresonanz zeigt ebenfalls eine Tieffeldverschiebung in dieser Reihe an; dies läßt auf eine zunehmende Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares in der BN-Bindung durch ein π -Bindungssystem schließen¹²⁾⁴⁸⁾⁴⁹⁾.

Um Informationen über die Bor-Stickstoff-Bindung in Aminoboranen mit Hilfe der ^{14}N -Kernresonanz zu erlangen, muß man zuerst den Substituenteneinfluß am Bor und am Stickstoff auf die Lage des Resonanzsignals näher untersuchen.

Tabelle 2 (S. 18) enthält die gemessenen $\int^{11}\text{B}$ - und $\int^{14}\text{N}$ -Daten einfacher Aminoborane. Beobachtungen in der ^{11}B -Resonanz¹⁾ zeigten, daß die Veränderungen der Kettenlänge und Kettenverzweigung der B-ständigen Alkylreste keinen wesentlichen Einfluß auf die Lage der ^{11}B -Resonanz haben, wenn man von Phenylgruppen einmal absieht. Es ist daher verständlich, daß die Lage des ^{14}N -Resonanzsignals eines gegebenen Aminoborans $\text{R}_2\text{B-NR}_2$ auf Änderungen im Organylrest R am Bor kaum anspricht.

Tabelle 2 : δ 14-N-, δ 11-B-Werte von einfachen Aminoborane und Hydrazinoborane, sowie Δ 14-N-Werte zu den Aminen.

Verbindung	δ 14-N (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Δ 14-N* (ppm)	δ 11-B (ppm)	Lsgm
1) Trisaminoborane					
$B(NMe_2)_3$	+ 365 ⁴⁸⁾	500	- 6	- 27,3 ¹⁾	$\ddot{A}t_2O$
$B(N\ddot{A}t_2)_3$	344 ⁴⁸⁾	700	+ 8	- 28,7 ¹⁾	$\ddot{A}t_2O$
$B(N \triangle)_3$	350	670	- 33	- 28,2	-
$B(N \text{ (Cyclopentyl) })_3$	338	-	- 6	- 24,8	CH_2Cl_2
$B(N \text{ (Cyclopentadienyl) })_3$	304	675	- 39	- 25,1	CH_2Cl_2
$B(N \text{ (Cyclohexyl) })_3$	332	-	- 11	- 27,5	CH_2Cl_2
$B(N \text{ (Cycloheptyl) })_3$	309	-	- 34	- 27,5	CH_2Cl_2
$B(NHMe)_3$	352	570	- 26	- 24,6	-
$B(NH\dot{e}t)_3$	345	595	- 10	- 23,7	-
$B(NHnPr)_3$	336	-	- 23	- 23,7	-
$B(NHiPr)_3$	326 ⁴⁸⁾	960	- 14	- 23,3	$\ddot{A}t_2O$
$B(NHsBu)_3$	326	-	- 20	- 23,7	-
$B(NHtBu)_3$	293	790	- 18	- 23,5	-
$BN_3C_6H_{14}$ **	331	515	- 35	- 22,0 ¹⁾	C_6H_6
2) Bisaminoborane					
$HB(NMe_2)_2$	339	244	- 32	- 28,6	-

*) Δ 14-N = δ 14-N (Aminoboran) - δ 14-N (Amin)

**) 1,8,10,9-Triazaboradekalin

Tabelle 2 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\Delta 14\text{-N}$ (ppm)	$\int 11\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	+ 340 ⁴⁸⁾	308	- 31	- 33,5 ¹⁾	-
$\text{ÄtB}(\text{NMe}_2)_2$	337 ⁴⁸⁾	400	- 34	- 34,1 ¹⁾	-
$\text{nPrB}(\text{NMe}_2)_2$	340	637	- 31	- 34,4	-
$\text{nBuB}(\text{NMe}_2)_2$	333	845	- 38	- 34,5	-
$\text{tBuB}(\text{NMe}_2)_2$	338	500	- 33	- 36,4	-
$\text{Me}_3\text{Si-B}(\text{NMe}_2)_2$	320 ⁴⁸⁾	-	- 51	- 36,1 ¹⁾	$\text{Ät}_2\text{O}$
$\text{Me}_3\text{Sn-B}(\text{NMe}_2)_2$	343 ⁴⁸⁾	-	- 28	- 39,0 ¹⁾	-
$\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$	282 ⁴⁸⁾	-	- 89	- 32,5 ¹⁾	C_6H_6
$\text{HB}(\text{NÄt}_2)_2$	291	960	- 45	- 28,6 ¹⁾	-
$\text{MeB}(\text{NÄt}_2)_2$	296 ⁴⁸⁾	625	- 40	- 33,8 ¹⁾	-
$\text{ÄtB}(\text{NÄt}_2)_2$	297 ⁴⁸⁾	735	- 39	- 34,3	-
$\text{PhB}(\text{NÄt}_2)_2$	285	-	- 51	- 34,1	C_6H_6
$\text{MeB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \\ \diagdown \diagup \end{array})_2$	304	-	- 40	- 30,8	CH_2Cl_2
$\text{MeB}(\text{NHMe})_2$	351	294	- 27	- 31,7 ¹⁾	-
$\text{nBuB}(\text{NHMe})_2$	341 ⁴⁸⁾	565	- 37	- 32,2 ¹⁾	-
$\text{PhB}(\text{NHMe})_2$	314	-	- 64	- 30,4	-
$\text{MeB}(\text{NHEt})_2$	300	314	- 55	- 31,2	-
$\text{MeB}(\text{NHtPr})_2$	293 ⁴⁸⁾	-	- 47	- 30,7	-
$\text{MeB}(\text{NHtBu})_2$	275	-	- 46	- 31,5	-

3) Monoaminoborane

$\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$	296 ⁴⁸⁾	156	- 75	- 44,6 ¹⁾	-
$\text{Ät}_2\text{B-NMe}_2$	302 ⁴⁸⁾	222	- 69	- 45,7 ¹⁾	-

Tabelle 2 - Fortsetzung

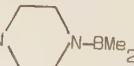
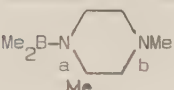
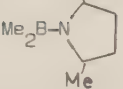
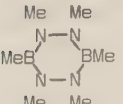
Verbindung	$\int$ 14-N (ppm)	$\nu_{1/2}$ (Hz)	Δ 14-N (ppm)	$\int$ 11-B (ppm)	Lsgm
nBu ₂ B-NMe ₂	+ 307 ⁴⁸⁾	-	- 64	- 45,5 ¹⁾	C ₆ H ₆
Ph ₂ B-NMe ₂	257 ⁴⁸⁾	-	- 114	- 41,8	C ₆ H ₆
Me ₂ B-NÄt ₂	259 ⁴⁸⁾	193	- 77	- 44,9	-
Ät ₂ B-NÄt ₂	262 ⁴⁸⁾	235	- 74	- 45,9	-
Ph ₂ B-NÄt ₂	275	-	- 61	- 42,7	C ₆ H ₆
Me ₂ B-NHMe	282	149	- 96	- 45,7	-
Ät ₂ B-NHMe	290	154	- 88	- 46,8	-
Ph ₂ B-NHMe	267	-	- 111	- 41,2	C ₆ H ₆
Me ₂ B-NHÄt	283	155	- 72	- 45,6	-
Me ₂ B-NHiPr	259 ⁴⁸⁾	155	- 81	- 45,3	-
Me ₂ B-NHtBu	244	177	- 67	- 45,1	-
Me ₂ B-NHC ₆ H ₁₁	255	266	- 83	- 45,3	-
Me ₂ B-NMeC ₆ H ₁₁	262	505	- 89	- 45,0	-
Me ₂ B-NHPh	255	284	- 68	- 48,0	-
Me ₂ B-NH- 	263	358	- 58	- 44,5	-
Me ₂ B-NMePh	272	470	- 51	- 46,5	-
Me ₂ B-N 	272	180	- 72	- 44,9	-
Me ₂ B-N 	274	272	- 69	- 44,8	-
Me ₂ B-N 	261	203	- 82	- 43,8	-
Me ₂ B-N  -NMe ₂	258	387	- 86	- 43,7	CH ₂ Cl ₂

Tabelle 2 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\Delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$\int^{11}\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
	+ 270 (a) 340 (b)	208 -	- 74 - 4	- 43,8	-
	228	298	- 69	- 44,1	CH ₂ Cl ₂
Me ₂ B-NiPr ₂	231	300	- 77	- 44,0	-
Ät ₂ B-NH ₂	295	174	- 88	- 48,7	-
nBu ₂ B-NH ₂	309 ⁴⁸⁾	267	- 74	- 48,3	-

4) Hydrazinoborane

B(NH-NMe ₂) ₃ a b	273 (a) ⁴⁸⁾ 317 (b) ⁴⁸⁾	- -	- 11 - 3	- 23,1	CCl ₄
MeB(NH-NMe ₂) ₂ a b	248 (a) ⁴⁸⁾ 314 (b) ⁴⁸⁾	- -	- 36 - 6	- 30,8	C ₆ H ₆
	265	1500	- 36	- 31,0	-
Me ₂ B-NH-NMe ₂ a b	217 (a) ⁴⁸⁾ 309 (b) ⁴⁸⁾	- -	- 67 - 11	- 45,5	C ₆ H ₆

Lediglich beim $\text{tBuB}(\text{NMe}_2)_2$ liegt der $\delta_{11-\text{B}}$ -Wert mit $-36,4$ ppm um etwa 3 ppm bei tieferem Feld als bei den anderen Bis(dimethyl-amino)-boranen. Der $+I$ -Effekt der tert.-Butylgruppe sollte zu einer Hochfeldverschiebung führen. Wir müssen für die Tieffeldverschiebung daher einen anderen Effekt verantwortlich machen. Dieser könnte in einer ziemlich starken Verdrillung des BNC_2 -Systems gegen die CBN-Ebene zu suchen sein, was eine Minderung der BN- π -Wechselwirkung zur Folge haben könnte. Die $14-\text{N}$ -Kernresonanz spricht jedoch nicht darauf an.

Der Einfluß von Phenylgruppen am Bor wird später diskutiert (siehe C.III.c, S.66).

Ein Vergleich der $\delta_{14-\text{N}}$ -Daten aus Tabelle 2 (S. 18) lehrt, daß Veränderungen an N-ständigen Alkylgruppen bei den Aminoboranen gleiche Wirkung wie bei den Aminen hervorrufen. Als Beispiel dient dazu Abbildung 1 (S. 23), wo $\delta_{14-\text{N}}$ -Daten von $\text{B}(\text{NHR})_3$ -Verbindungen mit den entsprechenden primären Aminen verglichen werden.

Zusätzliche Informationen folgen, wenn man die Differenzen von $\Delta_{14-\text{N}}$ zwischen Aminoboranen und Aminen untersucht. So beträgt der Abschirmungsverlust für Stickstoff im $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ im Vergleich zu HNMe_2 nur 6 ppm, während sich für das Vergleichspaar $\text{B}(\text{NHMe})_3/\text{H}_2\text{NMe}$ ein Abschirmungsverlust von 26 ppm ergibt. Als Erklärung hierfür bietet sich an, daß sich die Gerüst-atome von $\text{B}(\text{NHMe})_3$ besser planar einstellen können als in $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$. Dies bedeutet für $\text{B}(\text{NHMe})_3$ eine stärkere Beanspruchung der Elektronendichte der Stickstoffatome und somit einen größeren Beitrag zu σ_p in Übereinstimmung mit einer größeren Tieffeldverschiebung. Diese Begründung wird durch die $\delta_{11-\text{B}}$ - und die IR-Daten³⁾ unterstützt. Ein Vergleich zwischen $\text{B}(\text{NHät})_3$ und $\text{B}(\text{Nät}_2)_3$ zeigt diesen Effekt in der $14-\text{N}$ -Resonanz nicht mehr so deutlich, da hier der Einfluß der zweiten Äthylgruppe auf $\delta_{14-\text{N}}$ den "Verdrillungseffekt" kompensiert. Dennoch legen die $\delta_{14-\text{N}}$ -Daten nahe, daß im $\text{B}(\text{Nät}_2)_3$ die stärkste Verdrillung unter den vermessenen Trisaminoboranen vorliegt, denn nur bei dieser Verbindung beobachten wir eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zum entsprechenden Amin.

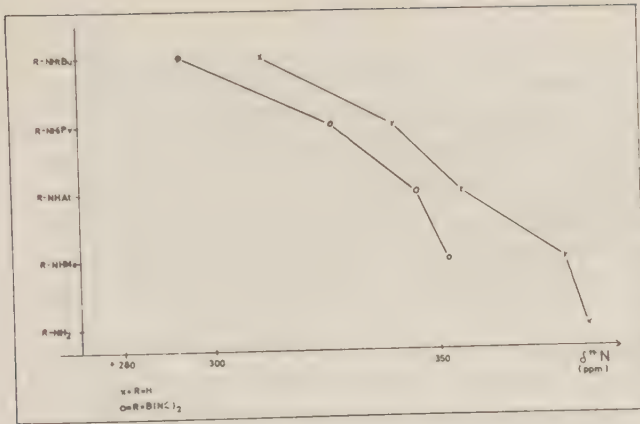


Abbildung 1) Einfluß von R ($R = Me, Et, iPr, tBu$) auf $\delta^{14}N$ von RNH_2 und $B(NHR)_3$

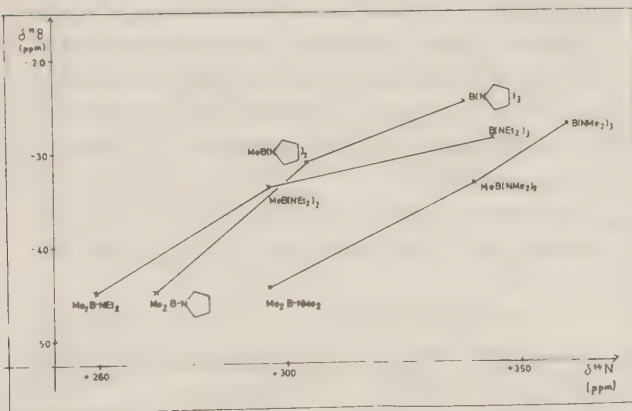


Abbildung 2) Korrelation von $\delta^{14}N$ und $\delta^{11}B$ für Aminoborane $Me_{3-n}B(NR_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$)

Beim Tris(morpholino)-boran ($\Delta 14-N = -34$ ppm), beim Tris(Δ^3 -pyrrolino)-boran ($\Delta 14-N = -39$ ppm) und beim Tris(aziridino)-boran ($\Delta 14-N = -33$ ppm) treten verhältnismäßig große Tieffeldverschiebungen auf. Es scheint, daß Effekte in der σ -Bindung nicht mehr so stark zu vernachlässigen sind, wie bei offenkettigen Aminen. Eine befriedigende Erklärung für die Tieffeldverschiebungen kann jedoch nach den bisherigen Meßergebnissen nicht gegeben werden.

Übereinstimmend zeigen jedoch 11-B- und 14-N-Kernresonanz den Einfluß steigender π -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff, wenn man vom Trisaminoboran zum Monoamino-dialkylboran übergeht. In der 11-B-Resonanz äußert sich dies in einem steigenden Abschirmungsgewinn pro Stickstoffatom normiert auf das BMe_3 -11-B-Resonanzsignal (siehe C.III.b, S. 58; Tabelle 6, S. 52; Abbild. 7, S. 51). So betrachtet entfällt für jeden Stickstoff im $B(NMe_2)_3$ ein Abschirmungsgewinn von +19,6 ppm, im $MeB(NMe_2)_2$ beträgt er 26,3 ppm pro Stickstoff, während im Me_2B-NMe_2 41,4 ppm durch die eine Aminogruppe gewonnen werden. Zugehörig zu dieser steigenden Wechselwirkung findet man für die 14-N-Resonanz eine entsprechende Tieffeldverschiebung. Das Verhältnis $\delta 11-B : \delta 14-N$ beträgt ungefähr 1:4⁴⁸⁾.

Abbildung 2 (S. 23) illustriert an einigen Beispielen diese Korrelation zwischen $\delta 11-B$ und $\delta 14-N$.

In Übereinstimmung mit bisher erzielten Ergebnissen kann man die beobachteten $\delta 14-N$ -Daten der Aminoborane in Bezug auf die Amine wie folgt erklären:

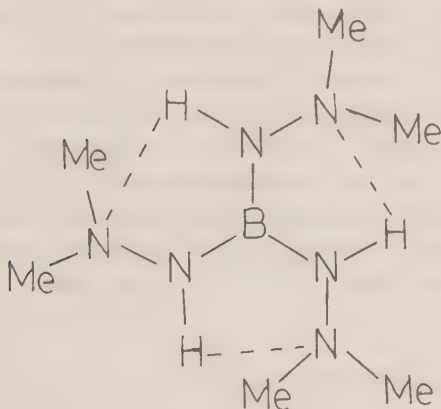
1. Es kommt zu einer Hochfeldverschiebung, die durch die erhöhte Ladung am Kern hervorgerufen wird, wenn ein angenähert sp^3 -hybridisiertes, dreibindiges Stickstoffatom eines Amins in ein sp^2 -hybridisiertes, trigonal-planar koordiniertes Stickstoffatom eines Aminoborans übergeht. σ_d wird dabei zunehmen³⁷⁾.
2. Durch zunehmende Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem unbesetzten p_z -Orbital des Bors - eine $p\pi$ - $p\pi$ -Wechselwirkung - wird σ_p anwachsen. Die durchschnittliche elektronische

Anregungsenergie des Systems wird gesenkt, eine Tieffeldverschiebung ist die Folge.

3. Eine Hochfeldverschiebung kann erfolgen, wenn es zu starker Verdrillung der C_2NB -Gruppierung gegen die $X_{3-n}B(NR_2)_n$ -Ebene und damit zu abnehmender $BN-\pi$ -Wechselwirkung kommt, wodurch G_p bei etwa gleichbleibenden G_d kleiner werden dürfte. Dies gilt besonders für Tris(dialkylamino)-borane.
4. Insgesamt überwiegt der Abschirmungsverlust, der durch die Zunahme von G_p hervorgerufen wird.

c) Hydrazinoborane

Schon die 14-N-Spektren der entsprechend methylierten Hydrazine zeigen die Nichtäquivalenz der Stickstoffatome, die auch durch 15-N-NMR-Messungen³⁴⁾ bestätigt wurde (vgl. Tabelle 1, S. 12). Bei der Borylierung wird das Resonanzsignal des borgebundenen Stickstoffs zu tieferem Feld verschoben als das des nicht borylierten Stickstoffs (vgl. Tabelle 2, S. 21). Dadurch wird eine eindeutige Zuordnung der Signale der betreffenden "freien" Hydrazine ermöglicht. Im $B(NH-NMe_2)_3$ liegen nach spektroskopischen Untersuchungen^{50 a)} und nach einer Röntgenstrukturanalyse^{50 b)} intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen vor:



Diese könnten dazu führen, daß der borylierte Stickstoff mehr Elektronendichte an das Bor abgeben kann (siehe C.II., Amide, S. 41). Die formal positive Ladung, die der zweite Stickstoff des Hydrazinsystems als Folge der H-Brückenbindung erhält, konkurriert jedoch mit einer stärkeren Ladungsübertragung auf das Bor, so daß die gemessenen Tieffeldverschiebungen denen der Aminoborane weitgehend entsprechen.

Mit zunehmender Alkylsubstitution am Bor wirkt sich die Elektronenverarmung am borgebundenen Stickstoff auch auf den nicht borylierten Stickstoff induktiv in einer mäßigen Tieffeldverschiebung aus. Eine Tieffeldverschiebung der NH-Gruppe in $\text{Me}_2\text{B-NH-NMe}_2$ von $\Delta 14\text{-N} = -67$ ppm steht ein $\Delta 14\text{-N} = -11$ ppm für die Me_2N -Gruppe gegenüber. Auch $\int 14\text{-N}$ des cyclischen Hydrazinoborans $\text{MeB(NMeNMe)}_2\text{BMe}$ liegt im Erwartungsbereich. Erstaunlich ist bei dieser Verbindung jedoch die sehr große Halbwertsbreite des Signals.

d) Protonenspektren von Aminoboranen

Eingehende 1-H-NMR -Untersuchungen von Nöth und Vahrenkamp²⁾ zeigten die Abhängigkeit von $\int 1\text{-H}$ der Boralkyle von der Wahl des π -bindungs-fähigen Liganden am Bor. Ebenso weisen auch die Protonenresonanzen der Substituenten am Stickstoff auf eine zunehmende Beanspruchung des freien Elektronenpaares mit steigender BN-Bindungsordnung hin. Eine vergleichende Betrachtung der 1-H-NMR -Daten von Alkenen und Aminoboranen zeigte entsprechende Parallelen auf¹⁰⁾.

In Tabelle 3 (S. 27) sind die 1-H-NMR -Daten von einigen Aminen und Aminoboranen zusammengefaßt. Sie ergeben bezüglich bereits früher erkannter Zusammenhänge²⁾¹⁰⁾ keine neuen Informationen.

In Abbildung 3 (S. 30) wird eine Korrelation von $\int 14\text{-N}$ mit $\int 1\text{-H}$ an Hand von zwei Reihen repräsentativer Aminoborane gezeigt. Sie ergeben die erwartete Abhängigkeit von $\int 1\text{-H}$ bezüglich einer Tieffeldverschiebung von $\int 14\text{-N}$.

Tabelle 3 *: 1-H-NMR-Daten von einigen Aminoboranen und den zugehörigen Aminen

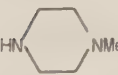
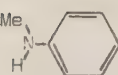
Verbindung	$\int 1\text{-H}^{**}$ (ppm) R-N	$\int 1\text{-H}$ (ppm) Sonstige	Lsgm ^{***}	Bemerkungen
1) Amine				
MeNH_2^*	- 2,10		CCl_4	
Me_2NH^*	- 2,20		CCl_4	
Me_3N^*	- 1,99		CCl_4	
ÄtNH_2^*	1,64		CCl_4	
$\text{Ät}_2\text{NH}^*$	1,53		CCl_4	
$\text{Ät}_3\text{N}^*$	1,49		CCl_4	
iPrNH_2^*	- 3,07	NH -1,27; Me -1,01	CCl_4	
iPr_2NH^*	- 2,85	Me -0,975	CCl_4	
tBuNH_2^*		NH -1,213; Me -1,07	CCl_4	
 *	- 2,97	CH_2 -1,87	CCl_4	Multipletts
 *	- 3,73	NH -2,133; CH -5,88	CHCl_3	Singulets
 *	- 2,72	NH -1,632; CH_2 -1,47	CCl_4	Multipletts
 *	NMe -2,137 HNCH ₂ -2,78 MeNCH ₂ -2,225	NH -1,30	CCl_4	Multipletts
 *	- 2,52	Ph -6,25 bis -7,30	CCl_4	
$\text{Me}_2\text{N-NH}_2^*$	- 2,26 (NMe_2) - 2,72 (NH_2)		CCl_4	

Tabelle 3 - Fortsetzung

Verbindung	$\int_{1-H}$ (ppm) R-B	$\int_{1-H}$ (ppm) R-N	$\int_{1-H}$ (ppm) Sonstige	Lsgm	Bemerkungen
2) Bortrimethyl und Aminoborane					
Me_3B	- 0,76 ²⁾			CCl_4	
$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$		- 2,50 ²⁾		CCl_4	
$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	- 0,12 ²⁾	- 2,65 ²⁾		CCl_4	
$\text{Me}_2\text{B}-\text{NMe}_2$	- 0,25 ²⁾	- 2,75 ²⁾		CCl_4	
$\text{B}(\text{NAt}_2)_3$		1,85 ²⁾		CCl_4	
$\text{MeB}(\text{NAt}_2)_3$	- 0,14	1,90 ²⁾		CCl_4	
$\text{Me}_2\text{B}-\text{NAt}_2$	- 0,27	2,02 ²⁾		CCl_4	
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_3$		- 3,06	CH_2 -1,64	CH_2Cl_2	Multipletts
$\text{MeB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_2$	- 0,20	- 3,22	CH_2 -1,70	CH_2Cl_2	Multipletts
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array}$	- 0,247	- 3,213	CH_2 -1,715	-	Multipletts
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_3$		- 3,97	CH -5,83	CH_2Cl_2	Singuletts
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array}$	- 0,292	- 4,333	CH -5,688	-	Singuletts
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_3$		- 2,88	CH_2 -1,44	CH_2Cl_2	Multipletts
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array}$	- 0,25	- 3,20	CH_2 -1,51	CH_2Cl_2	Multipletts
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array} \text{NMe}$	- 0,247	- 2,98	NCH_2, NMe -2,21 (B-NCH ₂)	-	Multipletts
$\text{B}(\text{NHMe})_3$		- 2,31		-	$J_{\text{HNCH}} = 6,0 \text{ Hz}$

Tabelle 3 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 1\text{-H}$ (ppm) R-B	$\int 1\text{-H}$ (ppm) R-N	$\int 1\text{-H}$ (ppm) Sonstige	Lsgm	Bemerkungen
$\text{MeB}(\text{NHMe})_2$	0,00	- 2,52		-	breites Singulett
$\text{Me}_2\text{B-NHMe}$	- 0,20	- 2,64		-	$J_{\text{HNCH}} = 6,1 \text{ Hz}$
$\text{B}(\text{NHÄt})_3$		1,75		-	$J_{\text{HNCH}} = 6,7 \text{ Hz}$
$\text{MeB}(\text{NHÄt})_2$	- 0,06	1,78		-	$J_{\text{HNCH}} = 6,8 \text{ Hz}$
$\text{Me}_2\text{B-NHÄt}$	- 0,21	1,935		-	$J_{\text{HNCH}} = 6,7 \text{ Hz}$
$\text{B}(\text{NHiPr})_3$		- 3,05 ⁵⁰⁾	NH -1,31; Me -1,04	CCl_4	$J_{\text{HNCH}} = 10, 0 \text{ Hz}$ $J_{\text{HCCH}} = 6,1 \text{ Hz}$
$\text{MeB}(\text{NHiPr})_2$	- 0,19 ⁵⁰⁾	- 3,22 ⁵⁰⁾	NH -2,09; Me -1,03	CCl_4	Multipletts
$\text{Me}_2\text{B-NHiPr}$	- 0,20 ⁵⁰⁾ - 0,026 ⁵⁰⁾	- 3,53 ⁵⁰⁾	NH -3,50; Me -1,11	CCl_4	Multipletts
$\text{B}(\text{NHTtBu})_3$			NH -1,86; Me -1,20	-	
$\text{Me}_2\text{B-NHTtBu}$	- 0,385 - 0,155		Me -1,12	-	
$\text{Me}_2\text{B-NMePh}$	- 0,513 - 0,217	- 3,027	Ph -6,867 bis -7,433	-	Multiplett für Ph
$\text{B}(\text{NH-NMe}_2)_3$			NH -3,35 ⁵⁰⁾ NMe ₂ - 2,32 ⁵⁰⁾	CCl_4	
$\text{MeB}(\text{NH-NMe}_2)_2$	- 0,02 ⁵⁰⁾		NH -3,05, -4,13 ⁵⁰⁾ NMe ₂ -2,28	CCl_4	
$\text{Me}_2\text{B-NH-NMe}_2$	- 0,30 ⁵⁰⁾ - 0,09 ⁵⁰⁾		NH -4,50 ⁵⁰⁾ NMe ₂ -2,36 ⁵⁰⁾	CCl_4	

*) Soweit es sich um bekannte Werte handelt, wurden die Substanzen entweder mit einem * versehen, oder die Meßwerte wurden mit der zugehörigen Literaturstelle angegeben.

**) Für Äthylgruppen wurde die interne Verschiebung $\Delta 1\text{-H}$ ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$) angegeben

***) Wenn Lösungsmittel angeführt sind, wurden Lösungen mit einem Substanzgehalt von ungefähr 5 % zur Messung verwendet.

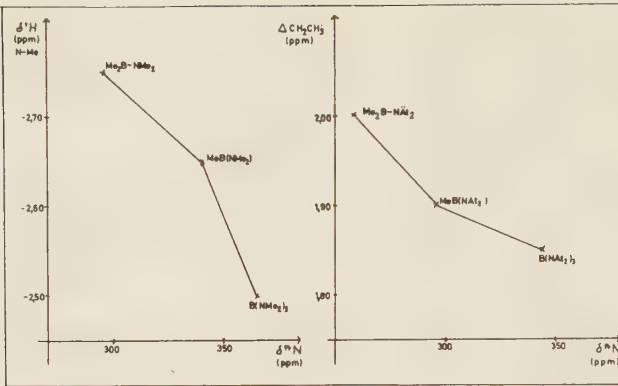


Abbildung 3) Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^1\text{H}$ (R) für Aminoborane $\text{Me}_{3-n}\text{B}(\text{NR}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3$)
 Für R = Ät wurde die Verschiebungsdifferenz $\Delta^1\text{H}$ zwischen Methylen- und Methyl-Protonen mit $\delta^{14}\text{N}$ korreliert.

e) Besteht eine Korrelation zwischen ν_{BN} und $\Delta 14\text{-N}$?

Die IR-Spektren von Bor-Stickstoffverbindungen, u.a. von Aminoborane, hat Meller³⁾ zusammenfassend diskutiert. Danach zeigt sich, daß oft eine sichere Zuordnung der BN-Valenzschwingung nicht erfolgen kann. Als Erwartungsbereich gilt zwar die Region zwischen 1300 und 1600 cm^{-1} , aber die BN-Schwingung ist keine charakteristische Schwingung, da ihre Lage stark durch Kopplung mit anderen Schwingungen (z.B. der CN- oder NH-Schwingung) beeinflußt wird. Außerdem liegen die CH-Deformationsschwingungen im Erwartungsbereich der BN-Valenzschwingung. Innerhalb einer gegebenen Aminoboran-Reihe lassen sich jedoch Tendenzen erkennen, die auch die 11-B- und 14-N-Kernresonanz aufzeigen. So ergibt sich für die "BN"-Valenzschwingungen folgender Gang:

$\text{B}(\text{NMe}_2)_3$	1379 cm^{-1}	$\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$	1502	$\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$	1527
$\text{B}(\text{NHMe})_3$	1499			$\text{Me}_2\text{B-NHMe}$	1515
$\text{B}(\text{NHPh})_3$	1510			$\text{Me}_2\text{B-NHPh}$	1322

In der Reihe der Verbindungen $\text{Me}_{3-n}\text{B}(\text{NMe}_2)_n$ und $\text{Me}_{3-n}\text{B}(\text{NHMe})_n$ steigt die BN-Frequenz mit fallendem n ($n = 1, 2, 3$) an, die Bindungsstärke nimmt zu. Daß auch irreführende Ergebnisse erhalten werden, läßt sich den ν_{BN} -Werten der beiden Phenylaminoborane entnehmen. Die Zuordnung der IR-Banden sollte bei diesen Verbindungen überprüft werden.

Aus allen vorgenannten Gründen schien es wenig sinnvoll eine Korrelation zwischen $\Delta 14\text{-N}$ und IR-Daten vorzunehmen. So ist etwa die Differenz zwischen ν_{BN} für $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ klein, während sowohl $\Delta 14\text{-N}$ als auch $\Delta 11\text{-B}$ groß sind, im Gegensatz zum Verbindungspaar $\text{B}(\text{NMe}_2)_3/\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$, wo sich die Verhältnisse gerade umkehren. Günstigere und nahezu lineare Zusammenhänge ergeben sich, wenn man statt ν_{BN} die Kraftkonstanten f_{BN} einsetzt. Diese sind bislang aber nur für $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ unter Berücksichtigung der Kopplungen berechnet, nicht aber für $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$. Für dieses Molekül wurde f_{BN} bislang nur nach einem groben Näherungsverfahren berechnet.

Jedoch darf man die IR-Daten wohl als wertvolle Stütze der Bindungsvorstellungen über Bor-Stickstoffbindungen betrachten, wenn man den Bereich für BN-Einfachbindungen in Aminboranen zwischen 675 und 780 cm^{-1} mit dem Bereich für Aminoborane von 1300 – 1600 cm^{-1} vergleicht³⁾.

C. II. Isoelektronische, bzw. isostrukturelle Analoga der

Aminoborane

Da sich Amine zum Vergleich mit Aminoboranen wegen der unterschiedlichen Struktur nur bedingt eignen, galt es, andere, besser geeignete Verbindungsklassen auszuwählen, um evtl. noch bessere Korrelationen zu erzielen. Naheliegend sind Verbindungsklassen, die mit Aminoboranen isoelektronisch oder isostrukturell sind. Wir wählten hierzu Harnstoffe und Thioharnstoffe, Carbonsäureamide und -imide, Urethane sowie Guanidinium-, Amidinium- und Immonium- sowie Isothiuroniumsalze. In Abbildung 4 (S. 33a) sind die vergleichbaren Verbindungstypen mit ihren wichtigsten Grenzstrukturen aufgeführt.

Aldimine, Ketimine und Amidimide könnten ebenfalls in den Vergleich einbezogen werden, ebenso Enamine und 1,1-Diaminoäthene, denn letztere sind isoelektronisch mit Bisamino- bzw. Trisaminoboranen. Ihre Untersuchung steht noch aus.

Tabelle 4 (S. 34) enthält die im Rahmen der obigen Fragestellung untersuchten Stickstoffverbindungen und die gemessenen $\int^{14}\text{-N-}$ Werte. Darüberhinaus faßt sie die literaturbekannten $\int^{14}\text{-N-}$ -Daten zusammen.

Abbildung 5 (S. 38) zeigt einige Zusammenhänge zwischen diesen Verbindungsklassen und den Aminoboranen auf. Speziell für den Fall der Guanidinium-, Amidinium- und Immoniumsalze hätten sich die methylierten Derivate noch besser geeignet.

In allen Verbindungen, die in Tabelle 4 (S. 34) aufgeführt sind, ist der Stickstoff als sp^2 -hybridisiert anzusehen, außerdem liegt der Kohlenstoff in trigonal-planarer Umgebung wie das Bor in den Aminoboranen vor. Das freie Elektronenpaar am Stickstoff wird hier wie dort zu $\pi\text{N-}$ $\pi\text{C-}$ -Wechselwirkungen zur Verfügung gestellt; danach resultiert eine formal positive Ladung am Stickstoff.

Ein Vergleich der Werte von Tabelle 4 (S. 34) mit Tabelle 2 (S. 18) zeigt, daß die Elektronendichte am Stickstoff in Monoamino-dialkylboranen ungefähr genauso groß ist, wie in den Amidinen. Gleiches gilt

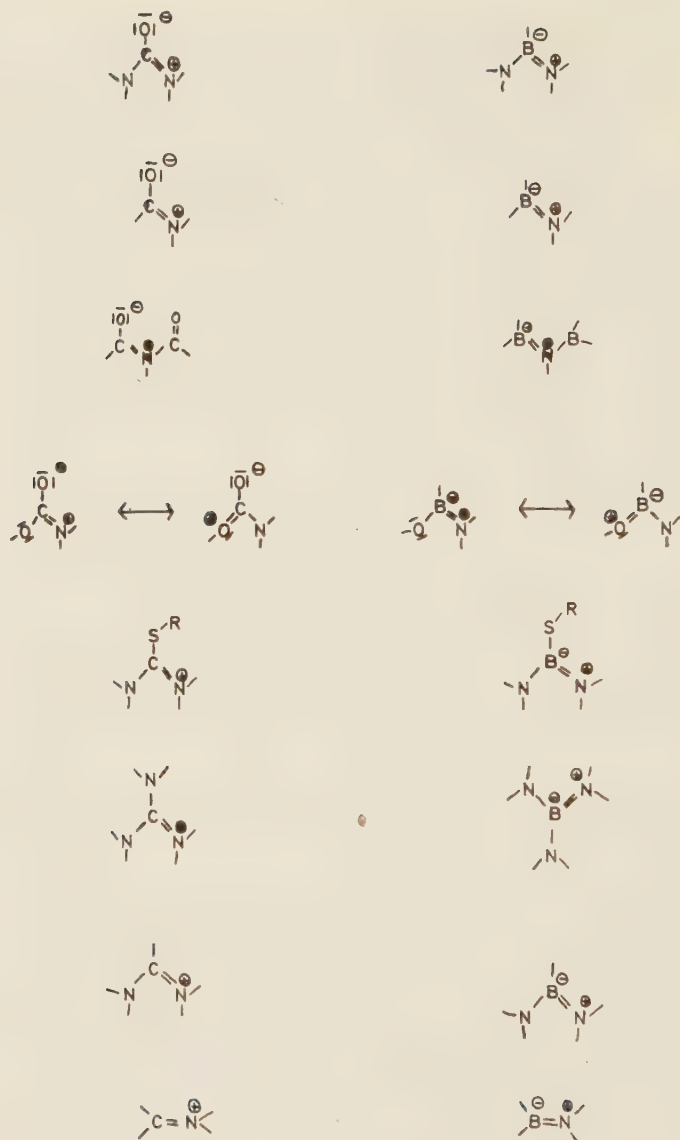


Abbildung 4)

Grenzstrukturen vergleichbarer Verbindungen : Aminoborane und isostrukturelle, bzw. isoelektronische Analoga. Die -C(O)- Gruppe soll einer RB- Gruppe und die R-C(O)- Gruppe einer $\text{R}_2\text{B-}$ Gruppe entsprechen.

Tabelle 4 : ^{14}N -Daten von Harnstoffderivaten, Carbonsäureamiden, Carbonsäureimiden, Urethanen, Guanidinium-, Amidinium-, Immoniumsalzen, sowie von Isothiuroniumsalzen.

Verbindung	$\delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
1) Harnstoffderivate			
$\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$	+ 299	342	H_2O
	298 ⁴⁶⁾		H_2O
	304 ⁵²⁾	340	
$\text{H}_2\text{NC(S)NH}_2$	266 ⁴⁶⁾		H_2O
	263	281	H_2O
MeHNC(O)NHMe	309	1300	H_2O
MeHNC(S)NHMe	266	1160	H_2O
$\text{Me}_2\text{NC(O)NMe}_2$	329	708	-
$\text{Me}_2\text{NC(S)NMe}_2$	291	635	H_2O
$\text{H}_2\text{NC(O)NH}_2$	288 ⁴⁶⁾		$\text{H}_2\text{O/HC1}$
2) Carbonsäureamide			
HC(O)NH_2	267,8 ⁵³⁾		Aceton
	262 ⁴⁶⁾		-
	257		-
HC(O)NHMe	264,1 ⁵³⁾		Aceton
HC(O)NMe_2	276 ⁵²⁾	135	
	276	165	-
	271 ⁴⁶⁾		-
HC(S)NMe_2	220	234	-
$\text{HC(O)NMe}_2\text{-B\ddot{A}t}_3^*$	262	382	-

*) Nach dem ^1H -NMR-Spektrum, das für die NMe_2 -Gruppe ein Dublett zeigt, erfolgt die Adduktbildung am Sauerstoff der C=O -Gruppe.

Tabelle 4 - Fortsetzung

Verbindung	$\delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
HC(O)NMe_2	+ 263 ⁴⁶⁾		CF_3COOH
MeC(O)NH_2	267 ⁴⁶⁾ 269,6 ⁵³⁾		H_2O Aceton
MeC(S)NH_2	264 223,7 ⁵⁴⁾	317	H_2O Aceton
MeC(O)NHMe	216 268,7 ⁵³⁾		H_2O Aceton
MeC(O)NMe_2	268 278	237 322	Aceton -
ÄtC(O)NH_2	272,8 ⁵³⁾		Aceton
iPrC(O)NH_2	272,8 ⁵³⁾		Aceton
PhC(O)NH_2	282,1 ⁵³⁾		Aceton
PhC(S)NH_2	238,9 ⁵⁴⁾		Aceton
PhC(Se)NH_2	235,1 ⁵⁴⁾		Aceton
$\text{H}_2\text{C=CH-C(O)NH}_2$	276,4 ⁵³⁾		Aceton
HC(O)NHÄt	248,7 ⁵³⁾		Aceton
HC(O)NÄt_2	259 ⁴⁶⁾		Aceton
MeC(O)NHÄt	253,3 ⁵³⁾		Aceton
MeC(O)NHnPr	246,6 ⁵³⁾		Aceton
MeC(O)NHnBu	248,6 ⁵³⁾		Aceton
HC(O)NHPh	235 ⁵³⁾		Aceton
MeC(O)NHPh	243,3 ⁵³⁾ 243 ⁵⁵⁾		Aceton CDCl_3
MeC(S)NHPh	210,9 ⁵⁴⁾		Aceton
ÄtC(O)NHPh	243,6 ⁵³⁾		Aceton
PhC(O)NHPh	251,6 ⁵³⁾		Aceton

Tabelle 4 - Fortsetzung

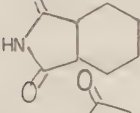
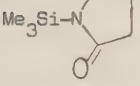
Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
PhC(S)NPh	+ 216,7 ⁵⁴⁾		Aceton
MeC(O)NHSiMe ₃	258	431	CH ₂ Cl ₂
MeC(S)NHSiMe ₃	222	1340	-
3) Carbonsäureimide			
(MeC(O)) ₂ NH	217	-	H ₂ O
	199 ⁴⁶⁾		H ₂ O
	190	450	H ₂ O
	224 ⁴⁸⁾	-	Aceton
	177	975	-
4) Urethane			
ÄtOC(O)NH ₂	304	742	H ₂ O
ÄtOC(O)NHMe	311	-	-
5) Guanidinium-, Amidinium- und Immoniumsalze			
(C(NH ₂) ₃) ₂ ⁺ SO ₄ ²⁻	314	567	H ₂ O

Tabelle 4 - Fortsetzung

Verbindung	δ 14-N (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
$(\text{CH}(\text{NH}_2)_2)^+ \text{Cl}^-$	+ 267	280	H_2O
$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^+\text{Me}) \text{Cl}^-$	266	1300	H_2O
$(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}^+\text{Me}_2) \text{J}^-$	251	855	H_2O
$(\text{H}_2\text{C}=\text{NMe}_2)^+ \text{J}^-$	208	-	Aceton
6) Isothiuroniumsalze			
$(\text{H}_2\text{N})_2\text{CSMe}^+ \text{J}^-$	270	-	H_2O
$(\text{MeHN})_2\text{CSMe}^+ \text{J}^-$	278	-	H_2O
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CSMe}^+ \text{J}^-$	300	-	H_2O

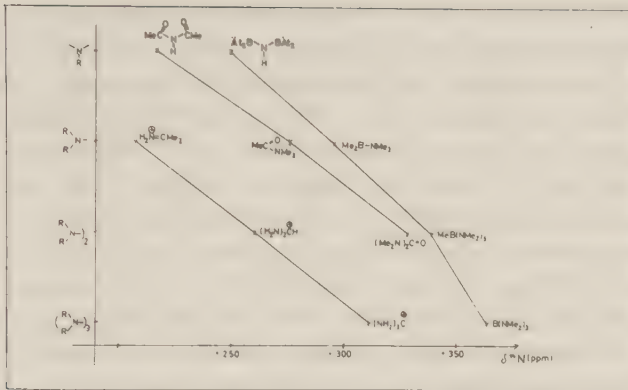


Abbildung 5) Abhängigkeit von $\delta^{14}\text{N}$ der Aminoborane und ihrer iso-
strukturellen Analoga von der Anzahl der Aminogruppen
um das Zentralatom

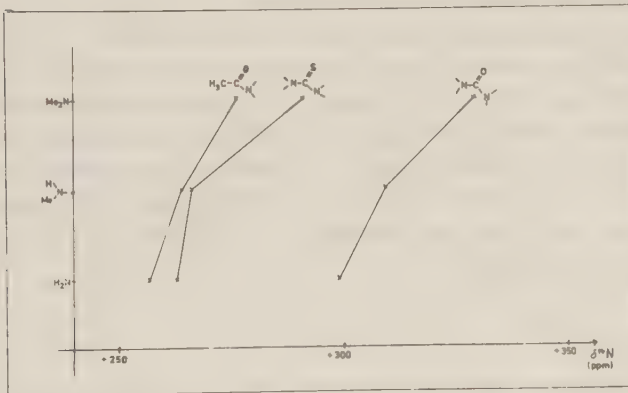


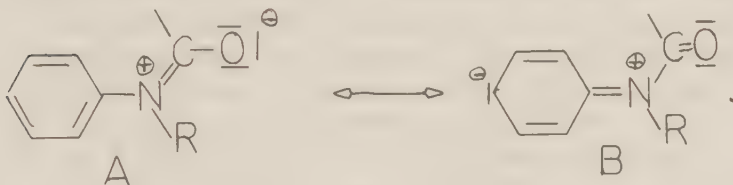
Abbildung 6) Abhängigkeit von $\delta^{14}\text{N}$ von Wasserstoffbrückenbindungen
in Amiden, Harnstoffen und Thioharnstoffen

auch für Bisaminoborane und Harnstoffderivate. Der Vergleich zwischen Diborylaminen (siehe C.IV.b, S. 73) und Carbonsäureimiden ist noch unvollständig, da bei letzteren Wasserstoffbrückenbindungen eine große Rolle spielen. Der Befund, daß $\int^{14}\text{N}$ der C-Verbindungen stets bei tieferem Feld liegt als bei den B-Verbindungen, ist sicher eine Folge der größeren Kernladung des Kohlenstoffs. Die ^{14}N -Kernresonanz der Urethane liegt zwischen der der Carbonsäureamide und der Harnstoffderivate. Gleiches findet man für die ^{14}N -Resonanz von Verbindungen des Typs $\text{RB}(\text{OR}')\text{NMe}_2$ (siehe C.III.a, S. 43), die zwischen den $\int^{14}\text{N}$ -Werten von $\text{R}_2\text{B-NR}'_2$ und $\text{RB}(\text{NR}'_2)_2$ liegt. Damit wird deutlich, daß auch der Sauerstoff der OR-Gruppen merklich zu π -Wechselwirkungen mit dem Zentralatom geneigt ist. Eine stärkere π -Wechselwirkung zwischen C und N scheint in den Guanidinium-, Amidinium- und Immoniumsalzen vorzuliegen, da ein merklicher Abschirmungsverlust für ^{14}N auftritt. Ob hierfür die erhöhte Kernladung oder/und die effektive Ladung des Ions verantwortlich ist, da dann ja G_d bei etwa gleichbleibenden G_p kleiner wird, ist noch zu überprüfen und zu klären. Auch der Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf $\int^{14}\text{N}$ kann im Zusammenhang mit dem Vergleich nicht ohne weiteres abgeschätzt werden. Dennoch ist zu erkennen, daß für vergleichbare Verbindungen $\int^{14}\text{N}$ sehr ähnlich ist. Dies bestätigt einmal mehr die bindungsmäßigen Analogien. Trotz der hier aufgezeigten Parallelen gibt es einige Unstimmigkeiten. So verschiebt sich das ^{14}N -Resonanzsignal im $\text{PhC}(\text{O})\text{NR}_2$ auf Grund der Phenylgruppe im Vergleich zu $\text{MeC}(\text{O})\text{NR}_2$ zu hohem Feld. Die Beteiligung der folgenden Grenzstrukturen wird hierfür verantwortlich gemacht⁽⁵³⁾⁽⁵⁵⁾.

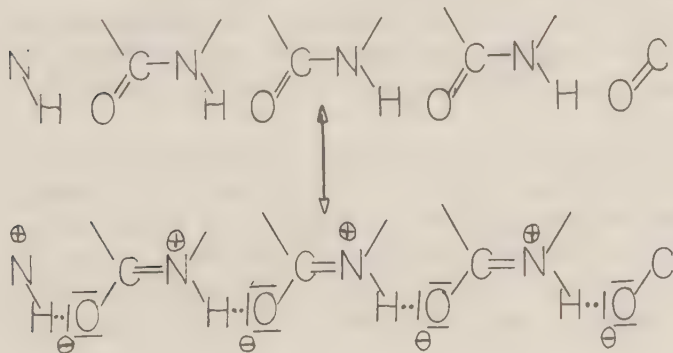


In den Amino-phenylboranen deutet die 11-B-Resonanz ebenfalls auf eine Beteiligung analoger Grenzstrukturen am Grundzustand hin; dennoch wird das ^{14}N -Resonanzsignal von $\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$ tieffeldverschoben (siehe C.III.c, S. 66).

Die Phenylsubstitution am Stickstoff bewirkt in den Carbonsäureamiden eine Tieffeldverschiebung, die wesentlich größer ist als in den entsprechenden Aminoboranen. Die folgenden Grenzstrukturen werden für Amide und die entsprechenden Aminoborane Gültigkeit haben; allerdings sollte man auf Grund ^{der} ^{14}N -Werte annehmen, daß der Grenzstruktur A in den Aminoboranen ein geringeres Gewicht beizumessen ist, worauf die allerdings etwas unsicheren Zuordnungen von BN-Valenzschwingungen hinweisen ³⁾.



Bei den Hydrazinoboranen (vgl. S. 25) wurde bereits darauf hingewiesen, daß Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Tieffeldverschiebung der ^{14}N -Resonanz verbunden sein können. Dieser Effekt zeigt sich deutlich bei den Harnstoffderivaten und Carbonsäureamiden. In ihrer Lösung liegen hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N und O vor ⁵³⁾.



Durch die Wasserstoffbrückenbindungen wird der CN-Doppelbindungsanteil verstärkt, und δ_{14-N} wird zu tiefem Feld verschoben. Abbildung 6 (S. 38) gibt diese Verhältnisse wieder. Dannach tritt der größte Sprung zu hohem Feld für δ_{14-N} dort auf, wo Wasserstoffbrückenbindungen gänzlich wegfallen, also etwa beim Tetramethylharnstoff. Umgekehrt kann diese Beobachtung als Beweis dafür gewertet werden, daß die Wasserstoffbrückenbindungen für die beobachteten Tieffeldverschiebungen verantwortlich sind, denn der Ersatz von H gegen R führt üblicherweise zu einer Tieffeldverschiebung, nicht aber zu der beobachteten Hochfeldverschiebung des 14-N-Resonanzsignals.

Bei allen Thioamiden und Thioharnstoffderivaten tritt eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zu den Sauerstoffverbindungen auf. Dies wird einmal auf die stärkere Polarisierung der CS-Bindung zurückgeführt, die zu einer größeren Beteiligung der Grenzstruktur mit CN-Doppelbindungen führt⁵⁴). Die weitergehende Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff und ein dadurch höherer Anteil von σ_p , sowie ein infolge Ladungsabzug vermindertes σ_d , tragen zu dieser Tieffeldverschiebung bei. Das Ausmaß der Tieffeldverschiebung deutet auf einen Anisotropieeffekt der C=S-Gruppe hin. Folgende Daten führen zu dieser Annahme:

Die Isothiuroniumsalze zeigen im Vergleich zu den Thioharnstoffen trotz höherer Bindungsordnung der CN-Bindung einen geringen Abschirmungsgewinn für 14-N. Analoges trifft auch für die δ_{14-N} -Werte der Verbindungen $(H_2NC(OH)NH_2)^+$, $(HC(OH)NMe_2)^+$ und für das Addukt $HC(OB\ddot{A}t_3)NMe_2$ zu. Wieder sind die beobachteten Tieffeldverschiebungen trotz des hohen CN-Doppelbindungsgrades kleiner als sie beim Übergang von Amiden und Harnstoffderivaten zu den Thioverbindungen gefunden werden.

Die Parallelen, die sich beim Vergleich der 14-N-Kernresonanzdaten zwischen den Aminoboranen einerseits und den Harnstoffen, Carbonsäureamiden usw. andererseits ergeben, Verbindungen, die strukturell und bindungstheoretisch sehr gut untersucht sind, tragen dazu bei, daß die Interpretation der δ_{11-B} -, δ_{14-N} -, δ_{1-H} -Daten auf Grundlagen des einfachen VB-Modells oder MO-Modells der Aminoborane zulässig

ist. Die meist bessere Abschirmung des Stickstoffs in den BN-Verbindungen beruht auf der im Vergleich zum Kohlenstoff geringeren Kernladung. Sie müßte zur Folge haben, daß die Elektronendichte an den Stickstoffatomen von Aminoboranen stets größer ist als in den isoelektronischen C-Verbindungen, eine Hypothese, die durch PE-spektroskopische Untersuchungen eine Stütze findet⁶⁵⁾.

C.III. Borverbindungen mit verschiedenen π -bindungsfähigen Gruppen

a) Vergleich zwischen Gruppen, die N, O, S oder P am Bor-Atom gebunden enthalten

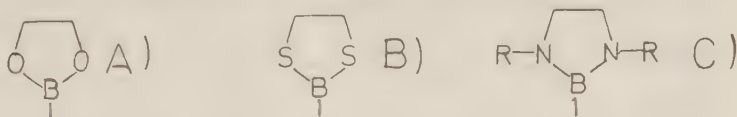
Vorstehend ließ sich zeigen, daß die 14-N-Kernresonanz Auskunft über die Beanspruchung der Elektronendichte der N-Atome in der Reihe der Amino-organyl-borane gibt. In diesem Zusammenhang war es von Interesse, zu überprüfen, wie sich die 14-N-Resonanz ändert, wenn außer Stickstoff noch andere Atome am Bor gebunden sind, die ebenfalls π -Rückbindungen ausbilden können. Dies sollte dazu führen, daß die Rückbindung vom Stickstoff geschwächt wird, das 14-N-Signal also zu höherem Feld verschoben wird.

Da π -Rückbindungen insbesondere von F, O, N und C (sp^2) ausgehen, schien vor allem eine Gegenüberstellung von Sauerstoff und Stickstoff in Alkoxy- und Amino-Gruppen als π -Donoren zweckmäßig*. Die 11-B-Kernresonanz kann keine klare Auskunft über die π -Donatorstärke der beiden Gruppen geben. Bekanntlich liegen die σ 11-B-Werte für $B(OR)_3$, $RB(OR)_2$ und $(MeO)_2B-B(OMe)_2$ jeweils bei höherem Feld als die der entsprechenden Aminoborane. Neueren Untersuchungen zufolge wird dies auf stärkere nichtbindende Wechselwirkungen bei NHR- und NR_2 -Gruppen im Vergleich zu Alkoxygruppen zurückgeführt⁵⁶⁾. Als Begründung dient die stärkere Verdrillung dieser Gruppen in Aminoboranen, die an Modellen sichtbar werden. Ein Verdrillungseffekt wird bei den Alkoxyboranen durch das zweite freie π -Elektronenpaar, das dann auch zur Rückbindung herangezogen werden kann, teilweise ausgeglichen. Die Hochfeldverschiebung beim $B(OtBu)_3$ gegenüber anderen Tris(alkoxy)-boranen wird daher neben induktiven Effekten⁵⁷⁾ einem indirekten Einfluß der tBu-Gruppen

*) In dieses Kapitel müßte man teilweise auch die N-Pyrrolylborane mit einbeziehen, doch kann man diese Verbindungsklasse auch unter einem anderen Gesichtspunkt betrachten (vgl. C.IV.f, S. 85).

auf ζ_d zugeschrieben⁵⁶⁾.

Die Instabilität der Verbindungen $(RO)B(NR'_2)_2$ und $(RO)_2B-NR'_2$ ⁵⁷⁾⁵⁹⁾ und ihrer Thioanalogen⁶¹⁾ verhinderte die Messung ihrer ζ_{14-N} -Werte. Jedoch sind mit dem 1.3.2-Dioxaborolan-(A)⁶⁰⁾, dem 1.3.2-Dithiaborolan-(B)⁶⁰⁾ und mit dem 1.3-Dimethyl-1.3.2-diazaborolan-System (C)⁶²⁾ gegen Symmetrisierung stabile Verbindungen gegeben, die als Modellverbindungen für die Klärung der angeschnittenen Frage dienen können.



In Tabelle 5 (S. 45) ist eine Anzahl dieser Verbindungen mit ihren ζ_{14-N} - und ζ_{11-B} -Daten aufgeführt. Sie ermöglichen eine vergleichende Betrachtung; hierzu benötigt man auch die Werte der Tabelle 2 (S. 18).

Betrachtet man die 11-B-Resonanzen für sich, so läßt sich, wie schon erwähnt, keine Entscheidung über die π -Donatorstärke von O im Vergleich zu N treffen. Die Resonanzen der Alkoxyborane - mit Ausnahme der Monoalkoxy-dialkylborane - liegen stets bei höherem Feld als die der Aminoborane. Die 14-N-Resonanz zeigt jedoch, daß man hieraus nicht schließen darf, daß Alkoxy-Gruppen bessere Donoren seien als Amino-Gruppen. Tatsächlich läßt sich an den ζ_{14-N} -Werten in allen vergleichbaren Fällen eine höhere Beanspruchung der Elektronendichte des Stickstoffs durch die Tieffeldverschiebung des 14-N-Resonanzsignals nachweisen, wenn an Stelle der Amino-Gruppen Alkoxy-Gruppen am Bor gebunden sind.

So erfolgt in der Reihe $B(NMe_2)_3$, $\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ B-NMe_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$, $MeB(NMe_2)_2$, $MeB(OMe)NMe_2$ und Me_2B-NMe_2 eine ständige Tieffeldverschiebung der 14-N-Resonanz, die demonstriert, daß auch in den Verbindungen mit Alkoxy-Gruppen der Stickstoff die bessere Donatorfähigkeit besitzt. Deutlich sichtbar ist jedoch ein Abschirmungsgewinn bei Gegenwart von Alkoxy-Gruppen im Vergleich zum Alkylrest, sowohl in der 11-B- als auch in der 14-N-Resonanz. Die 11-B-Resonanz allein erlaubt keine Schlüsse auf die π -Donorfähigkeit der einzelnen Gruppen, da sie nur die Summe aller Einflüsse auf

Tabelle 5 : $\int^{11}\text{B}$ -Werte von Alkoxyboranen, Alkylthioboranen; $\int^{11}\text{B}$ -
und $\int^{14}\text{N}$ -Daten von Alkoxy- und Alkylthio-aminoboranen,
von einem Phosphino-aminoboran und Diboran(4)-Derivaten.

Verbindung	$\int^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{B}$ (ppm)	Lsgm
1) Tris-alkoxy-borane				
$\text{B}(\text{OMe})_3$	-	-	- 18,3 ¹⁾	-
$\text{B}(\text{OÄt})_3$	-	-	- 18,1 ¹⁾	-
$\text{B}(\text{OtBu})_3$	-	-	- 15,5 ¹⁾	-
$\text{B}(\text{O-neopentyl})_3$	-	-	- 17,9 ⁵⁶⁾	CS_2
2) Dialkoxy-borane				
$\text{HB}(\text{OMe})_2$	-	-	- 26,1 ¹⁾	-
$\text{MeB}(\text{OMe})_2$	-	-	- 29,5 ¹⁾	-
$\text{Me}-\text{B}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Me}$	-	-	- 33,4 ⁶⁰⁾	-
$\text{ÄtB}(\text{OMe})_2$	-	-	- 31,5 ¹⁾	-
$\text{MeB}(\text{OtBu})_2$	-	-	- 28,4 ⁵⁷⁾	-
$\text{ÄtB}(\text{OtBu})_2$	-	-	- 29,2 ¹⁾	-
3) Alkoxy-dialkylborane				
$\text{Me}_2\text{B}-\text{OMe}$	-	-	- 53,0 ¹⁾	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{OMe}$	-	-	- 53,5 ¹⁾	-
$\text{Me}_2\text{B}-\text{OtBu}$	-	-	- 50,8 ⁵⁷⁾	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{OtBu}$	-	-	- 52,0 ¹⁾	-

Tabelle 5 - Fortsetzung

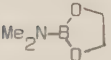
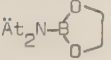
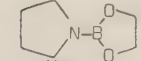
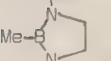
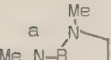
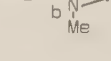
Verbindung ⁷	δ 14-N (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	δ 11-B (ppm)	lsgm
4) Alkylthio-borane				
$B(SMe)_3$	-	-	- 60,3 ¹⁾	-
$MeB(SMe)_2$	-	-	- 66,3 ¹⁾	-
	-	-	- 67,3 ⁶⁶⁾	-
Me_2B-SMe	-	-	- 73,6 ¹⁾	-
$MeO-B(SMe)_2$	-	-	- 45,8 ¹⁾	-
$(MeO)_2B-SMe$	-	-	- 30,3 ¹⁾	-
5) Alkoxy-dialkylamino-borane				
$(MeO)_2B-NMe_2$	-	-	- 21,3 ¹⁾	-
 + 346	346	335	- 24,7	-
	310	340	- 24,5	CH_2Cl_2
	317	334	- 24,5	-
	313	322	- 32,4	CH_2Cl_2
	361 (a)	280	- 26,5	-
	326 (b)	560		

Tabelle 5 - Fortsetzung

Verbindung	δ_{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	δ_{11-B} (ppm)	Lsgm
	+ 326	595	- 24,1	-
$\text{MeO-B}(\text{NMe}_2)_2$	-	-	- 25,1 ¹⁾	-
	329	610	- 24,5	CH_2Cl_2
	330	547	- 24,7	CH_2Cl_2
	325	217	- 31,8 ¹⁾	-
	320	485	- 30,6	-
	318	754	- 32,6	-
$(\text{Me}_2\text{NBO})_3$	336	965	- 21,0	CH_2Cl_2

6) Phosphino-amino-borane

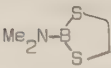
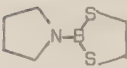
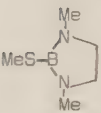
$\text{Ät}_2\text{P-B}(\text{NMe}_2)_2^*$	310	-	- 36,1	-
---	-----	---	--------	---

7) Alkylthio-amino-borane

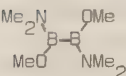
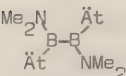
$(\text{MeS})_2\text{B-NMe}_2$	-	-	- 43,4 ¹⁾	-
--------------------------------	---	---	----------------------	---

*) $\delta_{31-P} : + 71,8 (\text{H}_3\text{PO}_4)$

Tabelle 5 - Fortsetzung

Verbindung	δ 14-N (ppm)	$\nu_{1/2}$ (Hz)	δ 11-B (ppm)	Lsgm
	+ 304	570	- 46,3 ⁶⁶⁾	-
	271	280	- 43,5	CH ₂ Cl ₂
	322	795	- 31,2	-
MeS-B(NMe ₂) ₂	-	-	- 34,6 ¹⁾	-
	292	311	- 43,6 ¹⁾	-
(Me ₂ NBS) ₃	295	-	- 38,4 ¹⁾	C ₆ H ₆

8) Diboran(4)-Derivate

(MeO) ₂ B-B(OMe) ₂	-	-	- 30,5 ¹⁾	-
(Me ₂ N) ₂ B-B(NMe ₂) ₂	330 ⁴⁸⁾	725	- 36,6 ¹⁾	C ₆ H ₆
	311 ⁴⁸⁾	550	- 34,5 ¹⁾	C ₆ H ₆
	283 ⁴⁸⁾	472	- 52,9 ¹⁾	C ₆ H ₆

das Boratom spiegelt. Abbildung 7 (S. 51) zeigt die Korrelation von δ_{14-N} und δ_{11-B} für die oben zitierte Verbindungsreihe. Nicht ohne weiteres einsichtig ist der Unterschied zwischen den δ_{11-B} -Daten von Dialkoxy-borane und 1,3,2-Dioxaborolanen. Möglicherweise liegt die Ursache für die stärkere Tieffeldverschiebung im 1,3,2-Dioxaborolan-System gegenüber dem $(MeO)_2B$ -Rest in einem intraannularen Abstoßungseffekt der nicht π -bindenden freien Elektronenpaare. Dieser kann in Dialkoxy-borane bereits durch eine geringe Verdrillung ausgeglichen werden.

Im 1,3,2-Diazaborolan-System sind solche Abstoßungseffekte naturgemäß nicht möglich und die δ_{11-B} -Daten für $(Me_2N)_2B-OMe$ und 1,3-Dimethyl-1,3,2-diazaborolan liegen daher sehr nahe beisammen, nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen der Messung, wobei die 11-B-Resonanz der Ringverbindung im Gegensatz zu den Dioxaborolan-Systemen bei höherem Feld liegt. Da die 14-N-Resonanz des Dimethylamino-Stickstoffs im 1,3-Dimethyl-2-dimethylamino-1,3,2-diazaborolans bei +361 ppm liegt und damit auf eine ähnliche Verdrillung hinweist, wie sie im Tris(dimethylamino)-boran vorliegt. Außerdem wird verständlich, warum δ_{11-B} des planaren Ringsystems bei höherem Feld zu finden ist. Modellbetrachtungen und der δ_{14-N} -Wert der Ring-Stickstoffe, der verhältnismäßig tief liegt, bestätigen diese Vorstellungen.

Der Einfluß von Phenyl- und tBu-Substituenten am Sauerstoffatom von Amino-alkoxy-borane ist in der 14-N-Resonanz nicht ganz eindeutig festzulegen. Die δ_{11-B} -Daten weisen für $MeB(OPh)NMe_2$ gegenüber den anderen Gliedern dieser Reihe einen geringen Abschirmungsverlust auf, die neben induktiven Effekten auch einer mesomeren Wechselwirkung des π -Systems des Phenylrestes mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs zugeschrieben werden könnte.

Die Frage, ob der BS-Bindung in Alkylthioborane eine Bindungsordnung > 1 zuzuordnen ist oder nicht, ist bislang nicht eindeutig entschieden⁶⁴⁾⁶³⁾. Eine erste Betrachtung der δ_{11-B} -Daten von Alkylthioborane zeigt zunächst nur, daß eine geringere Rückbindungsfähigkeit des Schwefels zum Bor im Vergleich zu Sauerstoff oder Stickstoff vorliegen könnte, da die RS-Gruppe nur wenig zur Abschirmung des Bors

beiträgt. Diese Betrachtung für sich alleine hält einer kritischen Überprüfung nicht stand. Im Zusammenhang mit δ_{14-N} -Daten von Alkylthio-amino-boranen und entsprechenden Amino- und Alkoxyboranen könnten jedoch Informationen zu diesem Problem erhalten werden. In der $11-B$ -Resonanz steigt bei den letztgenannten Verbindungsklassen der Abschirmungsgewinn pro Amino- bzw. Alkoxy-Gruppe in der Reihe BX_3 , $MeBX_2$ und Me_2BX ($X = NMe_2$, OMe) an. Ein wesentlich geringerer, aber doch deutlicher Abschirmungsgewinn ist auch für die Alkylthio-borane in der gleichen Reihe festzustellen. Abbildung 8 (S. 51) erläutert diese Verhältnisse, in Tabelle 6 (S. 52) sind die zugehörigen Daten enthalten. Beispielsweise beobachtet man für $X = \text{Halogen}$ (Chlor, Brom und Jod) statt eines Abschirmungsgewinns einen Abschirmungsverlust, weshalb man Anisotropieeffekte zur Interpretation der δ_{11-B} -Werte heranziehen muß (siehe C.III.b, S. 58). Sobald in Alkylthioboranen starke π -Donatoren, wie Aminogruppen, am Bor gebunden sind, beobachtet man δ_{11-B} -Werte, die jenen der Amino-alkyl-boranen gleichen, d. h. der Abschirmungsbeitrag zu δ_{11-B} ist in diesem Fall ungefähr gleich für Alkyl- und Alkylthio-Gruppen. In Alkylthio-alkylboranen zeigt sich ein deutlicher Abschirmungsgewinn durch die Alkylthio-Gruppe gegenüber einer Alkyl-Gruppe. Das Bor beansprucht also, wie bereits beim Vergleich zwischen Alkoxy- und Amino-Gruppen festgestellt, den besseren π -Donor stärker zur Rückbindung. Die bislang einzige größere Abweichung von den hier diskutierten Werten findet man für $(MeS)_2B-OMe$ mit δ_{11-B} von $-45,8$ ppm im Vergleich zu Me_2B-OMe mit $-53,0$ ppm. Man mag dieses Ausbrechen aus dem Regelfall als weiteren Hinweis dafür werten, daß die π -Donorstärke von Alkoxy-Gruppen kleiner ist als die von Amino-Gruppen, so daß im genannten Fall auch noch die Mercapto-Gruppen mit $+3,6$ ppm Abschirmungsgewinn je RS -Gruppe an δ_{11-B} beteiligt sind. Interessant ist auch ein Vergleich zwischen $(Me_2NBO)_3$ und $(Me_2NBS)_3$. Nach den vorstehenden Ausführungen sollten die δ_{11-B} - und δ_{14-N} -Werte für beide Verbindungen in der Nähe der Daten liegen, die für $MeB(OMe)NMe_2$ und $MeB(SMe)NMe_2$ erhalten wurden, da auch hier das Verhältnis von Bor zu den rückbindungsfähigen Gruppen 1:2 beträgt. Für das Boroxol liegt δ_{11-B} jedoch um $10,8$ ppm bei höherem Feld, während

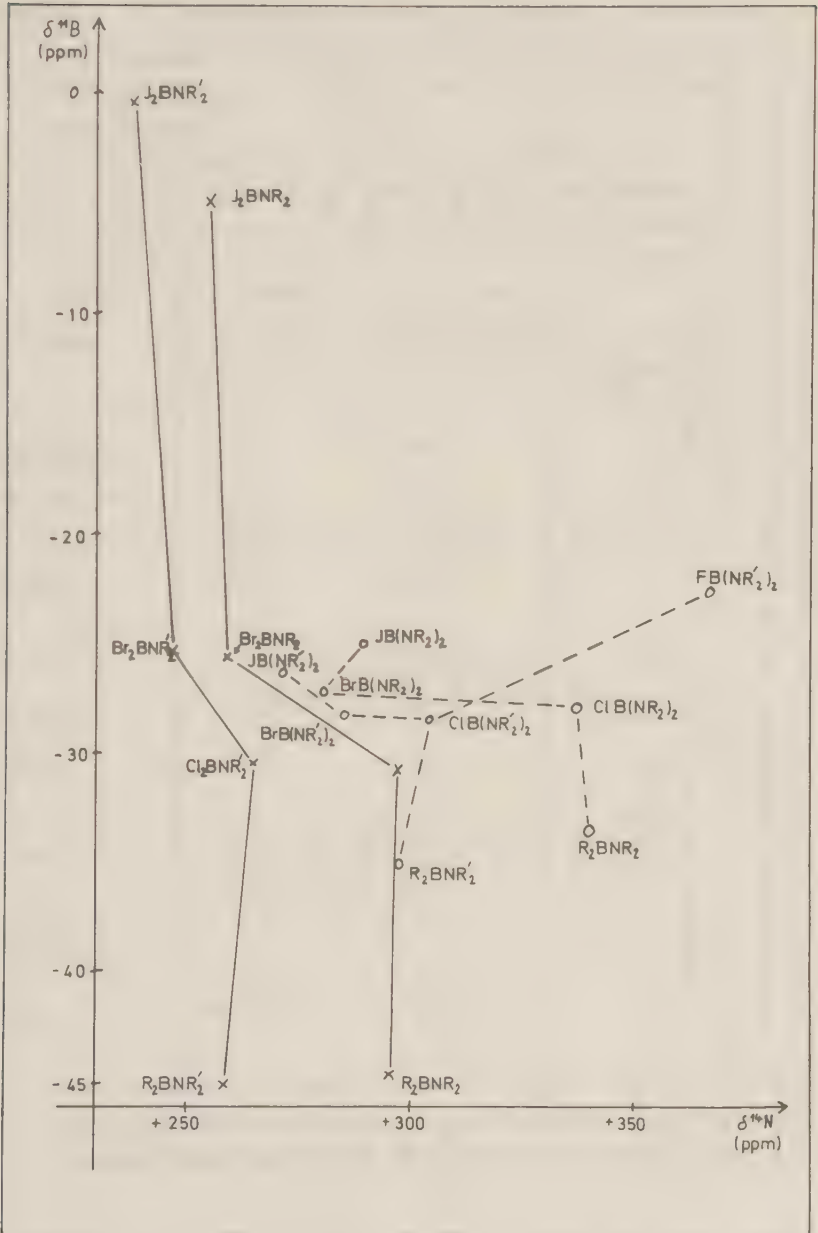


Abbildung 9) Korrelation von $\delta^{14}N$ und $\delta^{11}B$ von Dialkylamino-halogeno-boranen ($R = Me$; $R' = \text{Ät}$).

Tabelle 6 : Parameter zur Berechnung von σ^{11-B} , ermittelte und berechnete Werte von dreibindigen Bor-
verbindungen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode und aus höheren Perioden

1) Parameter : ermittelt aus $\sigma^{11-B}(\text{Me}_n\text{BX}_{3-n}) - \sigma^{11-B}(\text{Me}_3\text{B})$. Der ermittelte Wert wird als Abschir-
mungsgewinn bezeichnet und durch die Anzahl der Liganden X dividiert.

Substituent X	Abschirmungsgewinn	σ^{11-B} (ppm)	X = 2 (ppm)	σ^{11-B} (ppm)	X = 1 (ppm)	σ^{11-B} (ppm)
F	+ 24,8	- 11,6 ¹⁾	+ 28,9	- 28,2 ¹⁾	+ 27,0	- 59,0 ¹⁾
OMe	+ 22,6	- 18,3 ¹⁾	+ 28,3	- 29,5 ¹⁾	+ 33,0	- 53,0 ¹⁾
NMe ₂	+ 19,6	- 27,3 ¹⁾	+ 26,3	- 33,5 ¹⁾	+ 41,4	- 44,6 ¹⁾
SMe	+ 8,6	- 60,3 ¹⁾	+ 9,9	- 66,3 ¹⁾	+ 12,4	- 73,6 ¹⁾
Cl	+ 13,2	- 46,5 ¹⁾	+ 11,9	- 62,2 ¹⁾	+ 9,0	- 77,0 ¹⁾
Br	+ 15,5	- 39,4 ¹⁾	+ 11,8	- 62,5 ¹⁾	+ 7,2	- 78,8 ¹⁾
J	+ 31,0	+ 7,1 ¹⁾	+ 17,8	- 50,5 ¹⁾	+ 6,9	- 79,1 ¹⁾

Tabelle 6 - Fortsetzung

- 2) Vergleich zwischen gemessenen und berechneten σ_{11-B} -Daten von dreibindigen Borverbindungen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode.

Methode der Berechnung: Sind drei π -bindungsfähige Gruppen am Bor gebunden, so werden die jeweiligen Abschirmungsgewinne für $X = 3$ addiert und zu -86 ppm ($\sigma_{11-B}(\text{Me}_3\text{B})$) hinzugezählt. Bei zwei π -bindungsfähigen Gruppen werden in analoger Weise die Abschirmungsgewinne für $X = 2$ benutzt.

Verbindung	σ_{11-B} gemessen (ppm)	σ_{11-B} berechnet (ppm)	Differenz (ppm)
$\text{Me}_2\text{N-B}(\text{OMe})_2$	- 21,3 ¹⁾	- 21,2	+ 0,1
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-OMe}$	- 25,1 ¹⁾	- 24,2	+ 0,9
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-F}$	- 21,8 ¹⁾	- 22,0	- 0,2
$\text{Ät}_2\text{N-BF}_2^*$	- 17,4 ¹⁾	- 17,3	+ 0,1
$\text{Me}_2\text{N-B} \begin{smallmatrix} \text{OMe} \\ \text{F} \end{smallmatrix}$	- 19,8 ¹⁾	- 19,0	+ 0,8
$(\text{MeO})_2\text{B-F}$	- 16,2 ¹⁾	- 16,0	+ 0,2
ÄtO-BF_2	- 12,9 ¹⁾	- 13,8	- 0,9
$\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{OMe} \\ \text{NMe}_2 \end{smallmatrix}$	- 31,8 ¹⁾	- 31,4	+ 0,4
$\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{NMe}_2 \end{smallmatrix}$	- 31,6 ¹⁾	- 30,8	+ 0,8
$\text{MeB} \begin{smallmatrix} \text{F} \\ \text{OMe} \end{smallmatrix}$	- 29,7 ¹⁾	- 28,8	+ 0,9

- 3) Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Werten von dreibindigen Borverbindungen mit Substituenten aus höheren Perioden.

Tabelle 6 - Fortsetzung

Methoden der Berechnung:

a) Der Abschirmungsgewinn durch den Liganden aus höheren Perioden wird als Anisotropieeffekt gewertet, während die Gruppen aus der ersten Achterperiode allein als π -rückbindungsfähig angesehen werden.

Somit ergibt sich z.B. für $\text{Br}_2\text{B-NMe}_2$: $11,8 + 11,8$ (Beitrag der beiden Bromatome) + $41,4$ (Beitrag der NMe_2 -Gruppe als einzige π -bindungsfähige Gruppe im Molekül) = $+65,0$ ppm. Berechneter Wert: $-86,0 + 65,0 = -21,0$ ppm

b) Die Gruppe aus der höheren Periode wird ebenso als π -bindungsfähig angesehen, wie die aus der ersten Achterperiode und die Berechnung erfolgt analog zu Tabelle 6 2). Z.B. $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-J}$: $31,0 + 19,6 + 19,6 = +70,2$ ppm; berechneter Wert: $-86 + 70,2 = -15,8$ ppm.

Verbindung	$\delta_{11-\text{B}}$ gemessen (ppm)	$\delta_{11-\text{B}}$ berechnet a) (ppm)	$\delta_{11-\text{B}}$ berechnet b) (ppm)	Diff. a) (ppm)	Diff. b) (ppm)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Cl}$	- 27,9 ¹⁾	- 24,4	- 33,6	+ 3,5	- 5,7
$\text{Me}_2\text{N-BCl}_2$	- 30,8 ¹⁾	- 20,8	- 40,0	+ 10,0	- 9,2
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Br}$	- 27,6 ¹⁾	- 26,2	- 31,3	+ 1,4	- 3,6
$\text{Me}_2\text{N-BBr}_2$	- 25,0 ¹⁾	- 21,0	- 35,4	+ 4,0	- 10,4
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-J}$	- 25,0 ¹⁾	- 26,5	- 15,8	- 1,5	- 9,2
$\text{Me}_2\text{N-BJ}_2$	- 4,9 ¹⁾	- 9,0	- 4,4	- 4,1	+ 0,5
$(\text{MeO})_2\text{B-Cl}$	- 23,7 ¹⁾	- 20,4	- 27,6	+ 3,3	- 3,9
MeO-BCl_2	- 31,9 ¹⁾	- 29,2	- 37,0	+ 2,7	- 5,1
$\text{Me}_2\text{N-B} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OMe} \end{smallmatrix}$	- 24,9 ¹⁾	- 22,4	- 31,0	+ 2,5	- 6,1
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-SMe}$	- 34,6 ¹⁾	- 21,0	- 38,2	+ 13,6	- 7,6
$\text{Me}_2\text{N-B(SMe)}_2$	- 43,4 ¹⁾	- 24,8	- 49,2	+ 18,6	- 5,8

Tabelle 6 - Fortsetzung

Verbindung	$\int$ 11-B gemessen (ppm)	$\int$ 11-B berechnet a) (ppm)	$\int$ 11-B berechnet b) (ppm)	Diff. a) (ppm)	Diff. b) (ppm)
$(\text{MeO})_2\text{B-SMe}$	- 30,3 ¹⁾	- 17,0	- 32,2	+ 13,3	- 1,9
$\text{MeO-B}(\text{SMe})_2$	- 45,8 ¹⁾	- 33,2	- 46,2	+ 12,6	- 0,4
$\begin{array}{c} \text{SMe} \\ \diagup \\ \text{MeB} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	- 43,6 ¹⁾	- 32,2	- 49,8	+ 11,4	- 6,2
$\begin{array}{c} \text{SMe} \\ \diagup \\ \text{MeB} \\ \diagdown \\ \text{OMe} \end{array}$	- 48,5 ¹⁾	- 41,6	- 47,8	+ 6,9	+ 0,7
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{MeB} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	- 38,5 ¹⁾	- 35,6	- 47,8	+ 2,9	- 9,3
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \diagup \\ \text{MeB} \\ \diagdown \\ \text{NMe}_2 \end{array}$	- 37,8 ¹⁾	- 37,4	- 47,9	+ 0,4	- 10,1
$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{MeB} \\ \diagdown \\ \text{OMe} \end{array}$	- 41,4 ¹⁾	- 44,0	- 45,8	- 2,6	- 4,4

4) Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Daten von Halogeno-boranen und Alkylthio-halogeno-boranen

Methode der Berechnung: Analog zu Tabelle 6 1) und Tabelle 6 2), Methode b).

Verbindung	$\int$ 11-B gemessen (ppm)	$\int$ 11-B berechnet (ppm)	Differenz (ppm)
BF_2Cl	- 22,2 ¹⁾	- 23,2	- 1,0
BFCl_2	- 33,4 ¹⁾	- 34,8	- 1,4
BF_2Br	- 21,7 ⁷⁰⁾	- 20,9	+ 0,8
BFBr_2	- 31,8 ⁷⁰⁾	- 30,2	+ 1,6

Tabelle 6 - Fortsetzung

Verbindung	$\int_{11-B}$ gemessen (ppm)	$\int_{11-B}$ berechnet (ppm)	Differenz (ppm)
BFC1Br	- 31,7 ⁷⁰⁾	- 32,5	- 0,8
BF ₂ J		- 5,4	
BFJ ₂		+ 0,8	
BFC1J	- 29,7 ¹⁶²⁾	- 17,0	+ 12,7
BFBBrJ	- 26,7 ¹⁶²⁾	- 14,7	+ 12,0
BCl ₂ Br	- 45,4 ¹⁾	- 44,1	+ 1,3
BClBr ₂	- 42,8 ¹⁾	- 41,8	+ 1,0
BCl ₂ J	- 35,3 ⁷¹⁾	- 28,6	+ 6,7
BClJ ₂	- 17,3 ⁷¹⁾	- 10,8	+ 6,5
BC1BrJ	- 31,3 ⁷¹⁾	- 26,3	+ 5,0
BBr ₂ J	- 26,0 ¹⁾	- 24,0	+ 2,0
BBrJ ₂	- 10,8 ¹⁾	- 8,5	+ 2,3
MeS-BCl ₂	- 51,8 ¹⁾	- 51,0	+ 0,8
(MeS) ₂ B-Cl	- 58,6 ¹⁾	- 55,6	+ 3,0

*) Abschirmungsgewinn für eine Ät₂N-Gruppe im B(NÄt₂)₃ = + 19,1 ppm

das 11-B-Signal für das Borsulfol um 5,2 ppm zu höherem Feld verschoben ist. Dieser zusätzliche Abschirmungsgewinn kann auf eine ähnliche Delokalisierung der freien Elektronenpaare wie in den Borazinen (siehe C.IV.a, S. 72) hinweisen⁷⁴⁾⁷⁵⁾. Die Planarität des Borsulfols ist kristallographisch nachgewiesen⁷⁶⁾. δ_{14-N} für das Borsulfol ist verglichen mit MeB(OMe)NMe_2 um 14 ppm hochfeldverschoben, was für eine stärkere Beanspruchung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffe im Sinne einer Delokalisierung im Ring spricht. Im Borsulfol liegt die Differenz $\Delta 14-N$ zu MeB(SMe)NMe_2 innerhalb der Fehlergrenze der Messung und bestätigt damit erneut die im Vergleich zu Sauerstoff schwächere Rückbindungsfähigkeit des Schwefels zum Bor. Sicherlich spielt auch die planare Einstellung der Dimethylamino-Gruppen und die daraus resultierende gute Wechselwirkung mit dem Bor eine Rolle für die Erklärung der Hochfeldverschiebung von δ_{11-B} . Abschließend darf man auf Grund der 11-B- und 14-N-NMR-Daten über die BS-Bindung folgendes sagen:

Eine starke π -Bindung, wie sie für Fluor-, Alkoxy- und Aminoborane diskutiert wird, läßt sich für Bor-Schwefel-Verbindungen auf Grund der bisherigen Untersuchungen ausschließen. Die Berechnung von Kraftkonstanten^{64 a)} spricht für eine BS-Einfachbindung, die 11-B-NMR-Daten deuten allerdings auf Wechselwirkungen zwischen beiden Elementen hin, die sich durch Erhöhung der Lewis-Acidität am Bor steigern lassen. Evtl. können Photoelektronenspektren besser Aufschluß über die Natur der BS-Bindung geben.

Die Aussagen über Phosphino-amino-borane⁶⁷⁾⁶⁸⁾⁶⁹⁾ bedürfen noch einer stärkeren Fundierung durch die Untersuchung von weiteren Verbindungen. δ_{11-B} und δ_{14-N} für die in Tabelle 5 (S. 47) angegebene Verbindung legen nahe, daß keine wesentliche π -Wechselwirkung zwischen Bor und Phosphor stattfindet.

Die Kernresonanzmessungen an Diboran(4)-Verbindungen (Tabelle 5, S. 48) bestätigen die Ergebnisse, die aus den Werten von Tabelle 5,5)(S. 46) folgten. Auch erkennt man an δ_{14-N} von $\text{Me}_2\text{N(MeO)B-B(OMe)NMe}_2$ eine

deutliche Mehrbeanspruchung der Elektronendichte an den Stickstoffen im Vergleich zu Tetrakis(dimethylamino)-diboran(4).

b) Dialkylamino-halogeno-borane

Die Bor-Halogen-Bindung wurde bereits eingehend untersucht²¹⁾⁷⁰⁾ 77-84). Eine starke $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Bor und Fluor ist unbestritten. Unsicherheit herrscht aber über die Einordnung der übrigen Halogene. Kraftkonstanten und MO-Berechnungen deuten auch bei den schwereren Halogenen auf eine Bindungsordnung > 1 hin. Nachfolgend wird der Versuch unternommen, zunächst mit Hilfe von σ_{11-B} -Daten der Halogeno-borane weitere Informationen zu bekommen. Hierzu werden auch die σ_{11-B} -Daten der Alkoxy- und Amino-borane, bzw. der gemischten Verbindungen benötigt, um die Berechtigung der Argumentation abzuleiten.

Mit den Werten in Tabelle 6 (S. 52) soll nachgewiesen werden, daß sich σ_{11-B} für bestimmte dreibindige Borverbindungen additiv zusammensetzt. Es wird ein auf Me_3B bezogener Abschirmungsgewinn berechnet und dieser auf die Substituenten am Bor aufgeteilt. Der Beitrag der Alkylgruppe ist damit definitionsgemäß gleich null. Tabelle 6,2) (S. 53) zeigt deutlich, daß eine recht gute Übereinstimmung bei Boranen mit Substituenten aus der ersten Achterperiode erhalten wird. Als größte Abweichung zu den gemessenen Werten ergibt sich eine Differenz von 0,9 ppm.

Tabelle 6, 3) (S. 54) enthält auch die Werte für Amino- und Alkoxy-borane mit Substituenten aus höheren Perioden. Die berechneten σ_{11-B} -Werte zeigen nunmehr keine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Sie wurden unter zwei Gesichtspunkten berechnet. Folgende Trends lassen sich feststellen:

Die σ_{11-B} -Werte, die für Verbindungen mit Halogenen berechnet wurden, stimmen besser, wenn man die Berechnung so vornimmt, daß der Beitrag des Halogens zur Abschirmung lediglich durch Anisotropieeffekte hervorgerufen wird. Eine bessere Übereinstimmung würde man erhalten, wenn man eine gewisse Rückbindung annehmen würde, doch ist

kein einheitlicher Wert zu ermitteln. Für Bromide und Jodide stimmen die Ergebnisse besser als für Chloride, wofür eine absinkende Rückbindung verantwortlich sein könnte.

Für die Mercaptoborane erhält man eine viel bessere Übereinstimmung, wenn man die Berechnung ebenso durchführt, wie bei Substituenten aus der ersten Achterperiode. Die berechneten Werte liegen meistens bei zu tiefem Feld, was darauf hindeutet, daß die π -Bindungsfähigkeit der anderen Liganden gesteigert wird. Danach nimmt die Alkylthio-Gruppe eine Mittelstellung zwischen π -bindendem Ligand und einer Gruppe ohne π -Wechselwirkung (z.B. der Alkylgruppe) ein, was ja bereits in C.III.a, S. 43 angedeutet wurde.

In Tabelle 6, 4) (S. 55) finden sich die berechneten und ermittelten $\int 11-B$ -Daten für gemischte Borhalogenide und Alkylthio-halogenoborane. Die berechneten Werte stimmen in etwa mit den gefundenen Daten überein. Dies kann bedeuten, daß sich diese Art der Berechnung immer dann anwenden läßt, wenn π -Bindungseffekte oder Anisotropieeffekte, nicht aber beide gleichzeitig, $\int 11-B$ beeinflussen. Das Fluor läßt sich nur deshalb gut miteinbeziehen, weil der Abschirmungsgewinn durch das Fluor von den anderen Liganden am Bor weitgehend unabhängig ist.

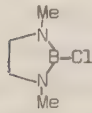
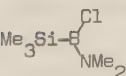
Dadurch wird dem Fluor im Vergleich zu allen anderen B-ständigen Substituenten eine Sonderrolle zuteil. Alle Fluoroborane weisen eine 11-B-Resonanz bei hohem Feld auf, was auf Grund der großen Elektro-negativität dieses Liganden nicht zu erwarten ist. Erklärbar ist dies durch den starken -I-Effekt des Fluors, durch den das Fluor aus der σ -Bindung zwischen Bor und Fluor Ladungsdichte abzieht⁹²⁾. Diese Ladungstrennung, die die π -Akzeptorfähigkeit des Bors steigert, wird durch Übernahme von Ladungsdichte über eine $p\pi-p\pi$ -BF-Wechselwirkung kompensiert. Der Abschirmungsgewinn des Bors pro Fluoratom steigt in der Reihe BF_3 , $MeBF_2$ und Me_2BF nicht wesentlich an und ist vom $MeBF_2$ zum Me_2BF sogar geringfügig rückläufig. In Übereinstimmung damit, sind für diese Fluoroborane die BF-Kraftkonstanten praktisch konstant⁴⁾. Die Summe von σ - und π -Wechselwirkung ist also vom

Substitutionsgrad weitgehend unabhängig. Lediglich die Ladungsdichte verschiebt sich etwas in Richtung zum Bor, wie die ^{19}F -Resonanz in der gleichen Reihe anzeigt¹⁾. Aus allen vorhandenen Daten und den neu ermittelten $\int^{14}\text{N}$ -Werten von Aminoborfluoriden kann man schließen, daß die Summe von σ - und π -Wechselwirkungen des Fluors zum Bor offenbar ungefähr gleich bleibt, unabhängig von den anderen Liganden am Bor. Damit liegen die Verhältnisse für das Fluor wesentlich anders, als für Alkoxy- und Aminogruppen, wo sich die π -Rückbindung mit dem π -Akzeptorvermögen des Bors steigern läßt.

Die übrigen Halogene ziehen wegen ihres $-I$ -Effekts ebenfalls Elektromendichte aus der Bor-Halogen- σ -Bindung ab. Die Energieunterschiede zwischen den für eine $p\pi$ - $p\pi$ -Bindung infrage kommenden Orbitale sind aber zu groß, um eine wirksame π -Bindung zu erlauben. Der sinkende Abschirmungsgewinn pro Halogen in der Reihe BX_3 , MeBX_2 und Me_2BX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) weist darauf hin, daß Hochfeldverschiebungen hauptsächlich Anisotropieeffekten zu verdanken sind, die erwartungsgemäß beim Chlor und Brom geringer als beim Jod sind. Die ^{14}N -NMR-Spektren (siehe Tabelle 7, S. 61) unterstützen diese Vorstellung, findet man doch für das $\text{FB}(\text{NAt}_2)_2$ im Vergleich zu $\text{MeB}(\text{NAt}_2)_2$ die enorme Hochfeldverschiebung von 71 ppm und für das Paar $\text{F}_2\text{B-NiPr}_2/\text{Me}_2\text{B-NiPr}_2$ eine Hochfeldverschiebung von immerhin 64 ppm, während sich für die Dialkylamino-chloro-borane im Vergleich zu den entsprechenden Dialkylamino-alkylboranen keine großen Differenzen in den $\int^{14}\text{N}$ -Werten ergeben. Für die vergleichbaren Bromo- und Jodborane beobachtet man sogar beträchtliche Tieffeldverschiebungen von $\int^{14}\text{N}$, die wohl auf einen Anisotropieeffekt der schweren Halogene zurückgeführt werden müssen. Wie weit Änderungen von Bindungswinkeln⁶⁵⁾, sowie verschiedene Bindungsabstände⁸⁾ für $\int^{14}\text{N}$ in dieser Verbindungsklasse eine Rolle spielen, ist aus den Meßwerten nicht zu ersehen.

In Abbildung 9 (S. 51a) sind $\int^{11}\text{B}$ und $\int^{14}\text{N}$ von Dialkylamino-halogeno-boranen gegenübergestellt. Sie dienen zur Illustration des oben Gesagten.

Tabelle 7 : $\int^{14}\text{N}$ - und $\int^{11}\text{B}$ -Daten von Halogeno-amino-boranen

Verbindung*	$\int^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{B}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}^{**}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}^{***}$ (ppm)
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Cl}$	+ 337 ⁴⁸⁾	396	- 27,9 ¹⁾	+ 5,6	- 3
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-Br}$	280 ⁴⁸⁾	190	- 27,6 ¹⁾	+ 5,9	- 60
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-I}$	289	-	- 25,0 ¹⁾	+ 8,5	- 51
$(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{B-F}$	367	646	- 22,6 ¹⁾	+ 11,2	+ 71
$(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{B-Cl}$	304	688	- 28,5 ¹⁾	+ 5,3	+ 8
$(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{B-Br}$	285	-	- 28,4	+ 5,4	- 11
$(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{B-I}$	271	-	- 26,4	+ 7,4	- 25
$\text{Me}_2\text{N-BCl}_2$	297 ⁴⁸⁾	215	- 30,8 ¹⁾	+ 13,8	+ 1
$\text{Me}_2\text{N-BBr}_2$	259 ⁴⁸⁾	305	- 25,7 ¹⁾	+ 18,9	- 37
$\text{Me}_2\text{N-BI}_2$	255	391	- 4,9 ¹⁾	+ 39,7	- 41
$\text{Ät}_2\text{N-BCl}_2$	265 ⁴⁸⁾	230	- 30,6 ¹⁾	+ 14,3	+ 6
$\text{Ät}_2\text{N-BBr}_2$	247	570	- 25,6	+ 19,0	- 12
$\text{Ät}_2\text{N-BI}_2$	238	480	- 0,5	+ 44,1	- 21
$\text{iPr}_2\text{N-BF}_2$	295 ⁴⁸⁾	230	- 17,2	+ 27,4	+ 64
	314	460	- 27,6	+ 4,8	+ 1
	298 ⁴⁸⁾	234	- 39,3	+ 5,3	+ 2
	280	189	- 37,8	+ 6,8	- 16
	253	218	- 43,7 ⁹⁰⁾	-	-

*) ohne Lsgm vermessen; **) $\Delta^{11}\text{B} = \int^{11}\text{B}(\text{MeB}(\text{NR}_2)_2) - \int^{11}\text{B}(\text{Hal-B}(\text{NR}_2)_2)$; bzw.: $= \int^{11}\text{B}(\text{Me}_2\text{BNR}_2) - \int^{11}\text{B}(\text{Hal}_2\text{BNR}_2)$; ***) wie $\Delta^{11}\text{B}$.

c) Vinyloge Systeme als Substituenten am Bor

Es wurde gezeigt, daß die zur $p\pi$ - $p\pi$ -Bindung mit dem B-Atom fähigen Atome F, O und N trotz großer Elektronegativität eine hohe Abschirmung des Borkerns bewerkstelligen. Kohlenstoff kann zu einer analogen Bindung nur dann herangezogen werden, wenn er als sp^2 -hybridisiert anzusehen ist. Dies ist etwa in Vinylboranen der Fall, für die eine π -Wechselwirkung zwischen dem freien p_z -Orbital des Bors und den π -Elektronen des C=C-Doppelbindungssystems festgestellt wurde²¹⁾⁸¹⁾⁹³⁾. Auch bei Phenylboranen lassen die ^{11}B -Daten auf eine π -Wechselwirkung zwischen dem Phenylrest und dem Boratom schließen¹⁾, was auch durch MO-Rechnungen sowie Messung von Redoxpotentialen bestätigen läßt⁹¹⁾. Bei phenylsubstituierten Carbonsäureamiden (siehe Tabelle 4, 2, S. 35) hat man eine π -Wechselwirkung mit Hilfe der ^{14}N -Kernresonanz nachweisen können⁵³⁾. Es ist von Interesse, ob sich ^{14}N - und ^{11}B -Kernresonanz bei entsprechenden Borverbindungen ebenso erfolgreich anwenden lassen. Auf Grund der wenigen bisher vorliegenden Daten (nur wenige Vinylborane und einige Phenylborane wurden bislang untersucht) erschien es wichtig, weitere dreibindige Borverbindungen mit vinylogen Systemen herzustellen und Kernresonanzspektroskopisch zu vermessen. Hierzu boten sich die $R_2\text{B}$ -substituierten Heterocyklen Thiophen, Furan und N-Methyl-pyrrol aus zweierlei Gründen an: 1. sollten sich über die in 2-Stellung leicht metallisierbaren Heterocyklen⁹⁴⁻⁹⁷⁾ die 2-borylierten Derivate darstellen lassen. 2. kann man bei diesen Heteroaromaten auch die Frage überprüfen, welches System leichter Elektronendichte an das Bor abgibt.

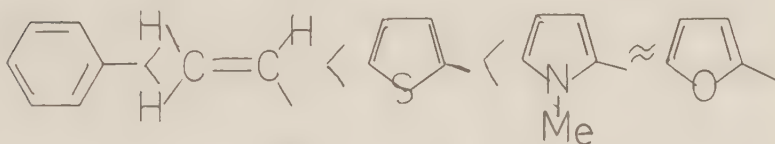
Die Strukturen der bisher dargestellten monomeren Cyclopentadienylborane⁹⁸⁾ entsprechen einer maximalen Konjugation des C_5H_5^- -Systems mit dem freien p_z -Orbital des Bors. Dieser Befund und alle übrigen Daten legen nahe, daß in den Vinylboranen und vinylogen Verbindungen die Grenzstruktur (b) für eine Ladungsübernahme durch das Bor auf Kosten des π -Systems sorgt.



Die Beteiligung der Grenzstruktur (b) sollte bei den borylierten Aromaten um so geringer sein, je stärker ausgeprägt der aromatische Charakter des π -Systems ist.

Tabelle 8 (S. 64) enthält die σ_{11-B} - und - falls möglich - die σ_{14-N} -Werte der untersuchten borylierten Thiophene, Furane und Pyrrole, sowie einige Literaturdaten von Vinyl- und Phenylboranen zum Vergleich.

Die σ_{11-B} -Werte der Tabelle 8 (S. 64) sprechen für folgende Reihe steigender π -Rückbindungsfähigkeit zum Bor:



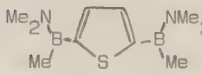
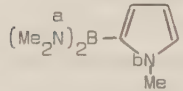
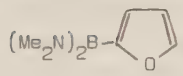
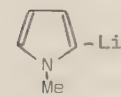
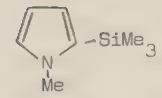
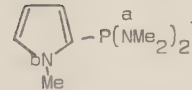
Das System mit der größten Aromatizität, der Phenylrest, zeigt demnach erwartungsgemäß die geringste π -Rückbindung zum Bor. Die Vinyl-Gruppe schiebt sich wegen ihrer geringen Delokalisierung durch die Grenzstruktur (b) noch zwischen den Phenyl- und Thienylrest. Die Abstufung zwischen Thiophen einerseits und N-Methyl-pyrrol bzw. Furan andererseits ist noch deutlich zu erkennen; zwischen Furan und N-Methyl-pyrrol ist jedoch nicht mehr zu unterscheiden. Dies liegt aber zum Teil sicherlich auch daran, daß noch zu wenig Daten über die 2-Furyl-borane vorliegen. Außerdem ist zu beachten, daß bei den N-Methyl-2-pyrrolyl-boranen die sterischen Verhältnisse zu einer Tieffeldverschiebung von σ_{11-B} führen können.

Auch die Interpretation der Phenylborane bedarf einer gewissen Vorsicht. Modellbetrachtungen an Kalottenmodellen von Dimethylamino-phenyl-borane und Triphenylboran deuten auf eine Verdrillung aller Substituenten hin. Auch aus der Sublimationsenthalpie des Triphenylborans schloß man auf eine Struktur, in der die Phenylgruppen gegeneinander verdrillt sind⁹⁹⁾.

Tabelle 8 : $\int 14\text{-N-}$ und $\int 11\text{-B-}$ Werte für dreibindige Borverbindung
mit einer C=C-Doppelbindung benachbart zum freien
 p_z -Orbital des Bors

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int 11\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
BPh_3	-	-	- 60 ²¹⁾⁷²⁾	C_6H_6
$\text{B}(\text{CH}=\text{CH}_2)_3$	-	-	- 55,2 ²¹⁾	-
$\text{B}(\text{---} \text{N}(\text{Me}) \text{---})_3$	-	-	- 41,8*	CH_2Cl_2
$\text{B}(\text{---} \text{S} \text{---})_3$	-	-	- 47,3	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-	-	- 74,5 ²¹⁾	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{---} \text{N}(\text{Me}) \text{---}$	+ 210	430	- 66,4	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{---} \text{O} \text{---}$	-	-	- 68,5*	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{---} \text{S} \text{---}$	-	-	- 70,5*	-
$\text{Ät}_2\text{B}-\text{---} \text{S} \text{---} \text{Me}$	-	-	- 69,4	-
$\text{MeB}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$	-	-	- 64,6 ²¹⁾	-
$\text{ÄtB}(\text{---} \text{S} \text{---})_2$	-	-	- 55,8*	-
$\text{Me}_2\text{N}^{\text{a}} \text{B}^{\text{b}} \text{---} \text{N}(\text{Me}) \text{---}$	286 (a)	-	- 40,0	-
	223 (b)	-		

Tabelle 8 - Fortsetzung

Verbindung	δ 14-N (ppm)	$\nu_{1/2}$ (Hz)	δ 11-B (ppm)	Lsgm
 $+ 271$	-	-	- 39,7	-
$\text{Ph}_2\text{B}-\text{NMe}_2$	257	-	- 41,8	C_6H_6
$(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{B}-\text{NMe}_2$	-	-	- 37,0*	-
$\text{PhB}(\text{NMe}_2)_2$	282	-	- 32,5	C_6H_6
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{B}(\text{NMe}_2)_2$	-	-	- 30,2*	-
	327 (a) 226 (b)	-	- 29,8	-
	-	-	- 28,1*	-
	219*	128	-	THF
	214	388	-	-
	313 (a) 220 (b)	-	-	-

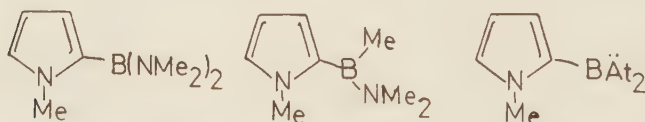
*) Diese Verbindungen wurden bisher nur in Lösung oder in Gemisch mit anderen vermessen. Die dargestellten Mengen genügten manchmal nicht zur Aufnahme eines 14-N-NMR-Spektrums (bezüglich Einzelheiten hierzu: siehe experimenteller Teil)

**) δ 31-P : - 87,0 ppm (H_3PO_4)

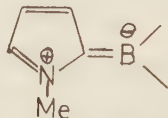
Die bei hoher Feldstärke liegenden $\int 11\text{-B}$ -Werte für Tris(N-Methyl-2-pyrrolyl)-boran und Tris(2-thienyl)-boran deuten auf eine weitgehend planare Einstellung der Substituenten in der Molekülebene hin.

Soweit die 14-N -Resonanz der Dimethylamino-Gruppen in den entsprechenden borylierten π -Systemen beobachtet werden konnte, weist sie eine anomale Tieffeldverschiebung gegenüber Dimethylamino-alkylboranen auf; sie steht außerdem nicht mit den $\int 11\text{-B}$ -Daten in Einklang. Dies gilt sowohl für die Phenylverbindungen als auch für die substituierten Heterocyklen. Eine mögliche Erklärung ist folgende: Die aromatischen Systeme sind elektronegativer als Alkylgruppen. Es ist also vorstellbar, daß Elektronendichte aus der BN- σ -Bindung über die BC- σ -Bindung abgezogen wird. Die π -Akzeptorfähigkeit des Bors wird dadurch gesteigert und daraus kann eine bessere π -Wechselwirkung des gesamten Bindungssystems resultieren.

In den N-Methyl-2-pyrrolyl-boranen ist mit dem Pyrrol-Stickstoff noch eine weitere Meßsonde gegeben, die der 14-N -Kernresonanz zugänglich ist. So ergibt sich in der Reihe



eine Tieffeldverschiebung von $\int 14\text{-N}$ des Pyrrolstickstoffs, die mit einem zunehmenden Gewicht der folgenden Grenzstruktur zu erklären ist:



Aus Tabelle 8 (S. 65) und der hier geführten Diskussion wird klar, daß die Informationen, die sich über borylierte Heterocyclus erzielen lassen, bei weitem noch nicht ausgeschöpft sind. So gilt es, die Verbindungsreihen zu vervollständigen und neue darzustellen, evtl. unter Anwendung anderer präparativer Methoden. Dazu sollte die Darstellung und Vermessung von in 3-Stellung borylierten Heterocyclus weitere Erkenntnisse vermitteln, insbesondere in Kombination mit MO-Berechnungen und anderen physikalischen Messungen. Ebenso reizvoll erscheinen Versuche zur Darstellung von polyborylierten Heterocyclus.

d) Protonenspektren

Eine Inspektion der ^1H -NMR-Spektren der in C.III.a (S. 43) besprochenen Verbindungen lassen keine neuen Aspekte erkennen. Sie festigen erwartungsgemäß die Deutung der $\int^{11}\text{B}$ - und $\int^{14}\text{N}$ -Werte. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 9, 2) (S. 68) die chemischen Verschiebungen $\hat{C}^1\text{H}$ der 1.3.2-Diaza-, 1.3.2-Dioxa- und 1.3.2-Dithia-borolane mit angegeben.

Die ^1H -NMR-Spektren von Dialkylamino-halogeno-boranen wurden bereits an anderer Stelle diskutiert¹⁰⁾.

Von den in C.III.c (S. 62) behandelten Verbindungen bieten sich die ^1H -NMR-Spektren der substituierten Heterocyclus besonders zur Diskussion an (vgl. Tabelle 9, 3, S. 70). Ihre Kopplungskonstanten geben Auskunft über den Ort der Substitution. Auch der -I- und -M-Effekt der R_2B -Gruppe zeigt sich in den $\int^1\text{H}$ -Daten der Ringprotonen. Die beobachteten Kopplungskonstanten sind von derselben Größenordnung, wie sie auch von der Literatur berichtet wird^{89) 100) 101) 102) 125)}.

Tabelle 9 : Protonenresonanzdaten von 1,3-Diaza-, 1,3-Dioxa-, 1,3-Dithia-borolanen, von substituierten Heterocyclen und den jeweiligen Ausgangssystemen

Verbindung*	$\int 1-H$ (ppm)	Lsgm**	Bemerkungen
	NMe -2,33 NCH ₂ -2,55	CCl ₄	
HOCH ₂ CH ₂ OH	OCH ₂ -3,45	Aceton	
HSCH ₂ CH ₂ SH	SCH ₂ -2,73	Aceton	
	α CH -6,38 β CH -6,03 NMe -3,42	CH ₂ Cl ₂	
	α CH -7,27 β CH -6,23 α CH -7,43 β CH -6,31	C ₅ H ₁₀ CH ₂ Cl ₂	
	α CH -7,28 CH -7,10	CH ₂ Cl ₂	Multipllett
	CH (3,4,5) -6,61 bis -7,19; Me -2,38	CH ₂ Cl ₂	Multipllett

2) 1,3-Diaza-, 1,3-Dioxa- und 1,3-Dithia-borolane

	NMe -2,56 NCH ₂ -2,92 BMe -0,05	CH ₂ Cl ₂	
	NMe -2,56 NCH ₂ -2,99 NMe ₂ -2,78	CH ₂ Cl ₂	

*) Bereits bekannte Verbindungen wurden, um gleiche Bedingungen zu schaffen nochmals vermessen.

**) Die Konzentration der in Lösung vermessenen Verbindungen betrug ungefähr 5 %.

Tabelle 9 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 1-H$ (ppm)	Lsgm	Bemerkungen
------------	---------------------	------	-------------

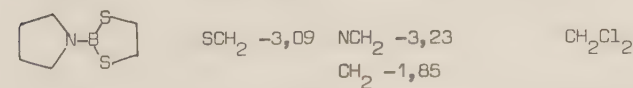
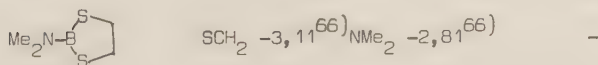
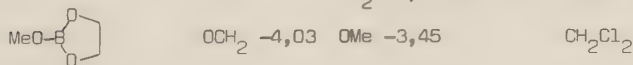
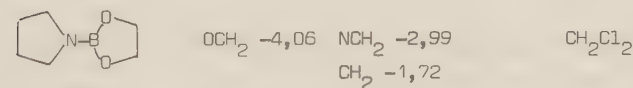
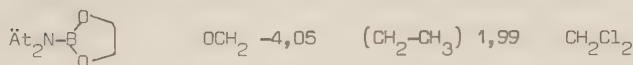
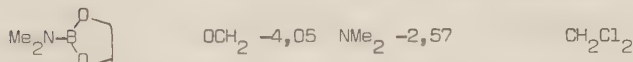
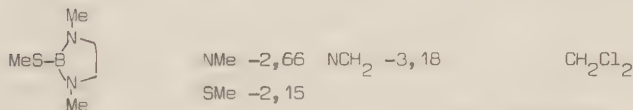
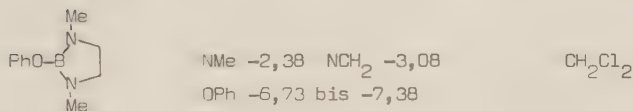
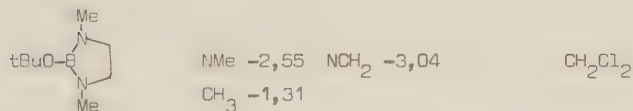
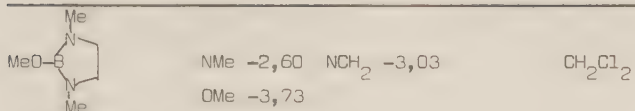


Tabelle 9 - Fortsetzung

3) Substituierte Heterocyclen

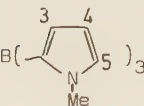
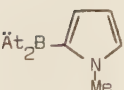
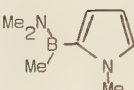
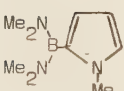
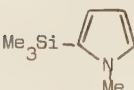
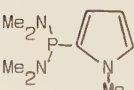
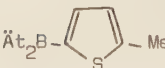
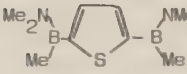
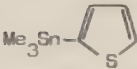
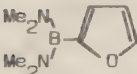
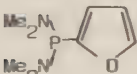
Verbindung	δ 1-H für Proton			Kopplungskonst.			Lsgm
	3	4	5	$J_{3/4}$	$J_{3/5}$	$J_{4/5}$	
	(ppm)			(Hz)			
	-6,53 NMe -3,32	-6,23	-6,94	3,5	1,6	2,4	CH ₂ Cl ₂
	-7,05 BÄt ₂ -0,75 bis -1,80	-6,12	-6,84	3,8	1,7	2,3	CH ₂ Cl ₂
	-6,03 und -6,40 NMe -3,23 NMe ₂ -2,77 BMe -0,40			Multipletts			CH ₂ Cl ₂
	-6,07 NMe -3,50 NMe ₂ -2,63	-6,07	-6,65	-	2,15	2,15	CH ₂ Cl ₂
	-6,32 NMe -3,66 SiMe ₃ -0,26	-6,07	-6,73	3,4	1,6	2,4	CH ₂ Cl ₂
	-6,18 NMe -3,46 NMe ₂ -2,68	-6,06	-6,68	3,7	1,7	2,5	CH ₂ Cl ₂
				$J_{P/4} = J_{P/3} = 1,1$ Hz $J_{PNCH} = 9,5$ Hz			
	-6,80 bis -8,02			Multipletts			CH ₂ Cl ₂
	-7,50 BÄt ₂ -0,85 bis -1,82 Me -2,38	-6,72	-	3,4	-	-	CH ₂ Cl ₂
				$J_{CH_3/4} = 1$ Hz; $J_{CH_3/3} = 0,5$ Hz			

Tabelle 9 - Fortsetzung

Verbindung	δ 1-H für Proton 3 4 5 (ppm)			Kopplungskonst. $J_{3/4}$ $J_{3/5}$ $J_{4/5}$ (Hz)			Lsgm
	-7,30	-7,30	-	Singulett			CH ₂ Cl ₂
	NMe ₂ -2,94 (Dublett)						
	BMe -0,63						
	-7,21	-7,21	-7,58	Multipletts			CH ₂ Cl ₂
	SnMe ₃ -0,35						
	-6,56	-6,36	-7,56	3,2	0,7	1,6	CH ₂ Cl ₂
	NMe ₂ -2,70						
	-6,45	-6,45	-7,63	Multipletts			CH ₂ Cl ₂
	NMe ₂ -2,74			$J_{\text{PNCH}} = 9,5 \text{ Hz}$			

C.IV. Dreibindige Bor-Stickstoff-Verbindungen mit Substituenten
am Stickstoff, die mit dem Bor um das freie Elektronenpaar
konkurrieren

a) Borazine

Die bisherigen Messungen orientierten sich an Verbindungen, die den Einfluß von anderen B-ständigen zur $p\pi$ - $p\pi$ -Bindung fähigen Substituenten auf die 11-B- und 14-N-Resonanz aufzeigen sollten. Außerdem wurde der Einfluß verschiedener N-Alkylgruppen auf die 14-N-Resonanz untersucht. Es ergab sich, daß bei einer möglichen Konkurrenz von zwei zur $p\pi$ - $p\pi$ -Bindung fähigen Substituenten derjenige stärker beansprucht wird, der zur stärkeren Bindung und zur besseren Abschirmung führt. Der Einfluß der Alkylgruppe auf $\int_{14-N}$ ist sowohl für Aminoborane als auch für Amine und Carbonsäureamide weitgehend gleich und damit nicht vom Bindungswinkel am Stickstoff, sondern von der Struktur des C-Gerüsts abhängig.

Ein ganz anderes Problem ergibt sich, wenn an Stelle von Alkylresten Gruppen am Stickstoff gebunden sind, die ebenfalls um das freie Elektronenpaar konkurrieren können. Als Vertreter solcher Verbindungen können die Borazine angesehen werden, deren Struktur und Bindungsverhältnisse zu vielen Untersuchungen theoretischer und experimenteller Natur Anlaß gaben⁵⁹⁾. Vor allem neuere Arbeiten⁷³⁾⁷⁵⁾¹⁰³⁾¹⁰⁴⁾¹⁰⁵⁾ deuten auf eine weitgehende Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Stickstoffe hin.

Die $\int_{11-B}$ -Daten von $(\text{B}(\text{NR}')_3)$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Alkyl}; \text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}$) liegen mehr im Bereich von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit einem B:N-Verhältnis von 1:2, obwohl in Borazinen $(\text{B}(\text{NR}')_3)$ ein B:N-Verhältnis von 1:1 vorliegt. Dies kann man als 11-B-kernresonanzspektroskopisches Indiz für die Delokalisierung der π -Elektronen im Borazinsystem ansehen, die sich natürlich auch in der 14-N-Kernresonanz niederschlagen müßte. Bereits Hensen und Messer⁷³⁾ fanden eine lineare Beziehung zwischen π -Elektronendichte

am Stickstoff und δ^{14-N} , sowie zwischen der π -Elektronendichte am Bor und δ^{11-B} (vgl. ¹⁰⁶).

Sind noch andere π -bindungsfähige Liganden am Bor gebunden, so wird das $11-B$ -Resonanzsignal erwartungsgemäß noch weiter hochfeldverschoben. Bisher hat sich gezeigt, daß sich ein großer Abschirmungsgewinn für das Bor in einer merklichen Tieffeldverschiebung von δ^{14-N} bemerkbar macht. Dies trifft auch für Borazine zu.

δ^{14-N} liegt bei Borazinen des Typs $(RBNR')_3$ bei wesentlich tieferem Feld als bei $RB(NR'_2)_2$, ja sogar noch tiefer als für $R_2B-NR'_2$, wie Tabelle 10, 1) (S. 74) im Vergleich zu Tabelle 2 (S. 18) zeigt.

Sind an den Boratomen von Borazinen noch andere π -bindungsfähige Liganden gebunden, wie F, OMe oder NRR' , so ist der Einfluß dieser Liganden auf δ^{14-N} vergleichsweise gering. δ^{14-N} bleibt selbst dann bei wesentlich tieferem Feld, als es zu erwarten ist, wenn man entsprechende Aminoborane als Vergleichssubstanzen heranzieht; z. B.:

$(MeOBNH)_3$ δ^{14-N} : +302 ppm, $MeB(OMe)NMe_2$ δ^{14-N} : +325 ppm.

Auch im $(FBNH)_3$ erfolgt gegenüber $(ClBNH)_3$ nur eine Hochfeldverschiebung δ^{14-N} von +33 ppm, in den entsprechenden Aminoboranen jedoch mehr als das Doppelte. Die Dimethylamino-Gruppe in $(Me_2NBNH)_3$ wird gemäß δ^{14-N} nicht stärker als in $MeB(NMe_2)_2$ zur Rückbindung herangezogen. Es wird lediglich deutlich, daß sie einen größeren Einfluß auf die Borazin-Stickstoffatome nimmt als die Methoxy-Gruppe, in Bestätigung der Ergebnisse von C.III.a (S. 43). Allerdings sind die Signale für $14-N$ sehr breit, so daß bereits bei $(Me_2NBNMe)_3$ und $(MeHNBNMe)_3$ keine getrennten Signale mehr beobachtet werden konnten.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, daß die Delokalisierung der freien Elektronenpaare der Ring-N-Atome energetisch günstiger ist als eine starke Wechselwirkung mit den borständigen Substituenten.

b) Diboryl-amine ¹⁰⁷⁾

Substituiert man das NH-Atom in einem Aminoboran R_2B-NHR' durch eine R_2B -Gruppe, dann liegen Diborylamine vor. In ihnen wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs von zwei Boratomen durch π -Bindungen beansprucht. Legt man denselben Formalismus zugrunde (vgl. S. 50, 52, 58), so findet man für den Stickstoff z. B. in $\text{Ät}_2B-NH-B\text{Ät}_2$ einen Abschirmungs-

Tabelle 10 : $\delta^{14}\text{-N}$ - und $\delta^{11}\text{-B}$ -Werte für Borazine, Diborylamine, N-Silylaminoborane, N-Boryl-sulfonamide und Thio-phoshinamino-borane

Verbindung	$\delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\delta^{11}\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
1) Borazine				
(HBNH) ₃	+ 278 ⁷³⁾		- 29,1 ¹⁾	-
(HBNMe) ₃	271 ⁴⁸⁾	116	- 31,6 ¹⁾	Ät ₂ O
(HBNÄt) ₃	253 ⁴⁸⁾	155	- 31,9	C ₆ H ₆
(MeBNMe) ₃	271 ⁴⁸⁾	190	- 35,8 ¹⁾	Ät ₂ O
(ÄtBNH) ₃	291 ⁴⁸⁾	225	- 35,5 ¹⁾	C ₆ H ₆
(ÄtBNMe) ₃	275 ⁴⁸⁾	773	- 36,6 ¹⁾	Ät ₂ O
(FBNH) ₃	313 ⁷³⁾		- 25,0 ¹⁾	C ₆ H ₆
(FBNÄt) ₃	284 ⁴⁸⁾	385	- 24,7	C ₆ H ₆
(ClBNH) ₃	280	197	- 30,3 ¹⁾	C ₆ H ₆
(ClBNMe) ₃	274 ⁴⁸⁾	266	- 31,2 ¹⁾	C ₆ H ₆
(ClBNÄt) ₃	256 ⁴⁸⁾	305	- 31,4	C ₆ H ₆
(BrBNH) ₃	274 ⁷³⁾		- 28,6 ¹⁾	C ₆ H ₆
(BrBNMe) ₃	254	267	- 28,7	CH ₂ Cl ₂
(BrBNÄt) ₃	246 ⁴⁸⁾	380	- 29,1	C ₆ H ₆
(MeOBNH) ₃	302	380	- 26,1	CH ₂ Cl ₂
(Me ₂ NBNH) ₃ a b	355 (a) 312 (b)	- -	- 27,2 ¹⁾	C ₆ H ₆
(MeHNBNMe) ₃	- *	-	- 27,2	CH ₂ Cl ₂
(Me ₂ NBNMe) ₃	- *	-	- 28,8	CH ₂ Cl ₂

*) Die $^{14}\text{-N}$ -NMR-Spektren lieferten ein breites Signal ohne genau zu bestimmende Maxima. Auf eine Auswertung wurde deshalb verzichtet.

Tabelle 10 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int 11\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
2) (Tetraorganyldiboryl)-amine				
$\text{Ät}_2\text{B-NH-BÄt}_2$	+ 250 ⁴⁸⁾	150	- 57,5 ¹⁾	C_6H_6
$\text{Ät}_2\text{B-NMe-BÄt}_2$	253	480	- 59,7 ¹⁾	-
$\text{Ph}_2\text{B-NH-BPh}_2$	240	-	- 43,4	CH_2Cl_2
$\text{Ph}_2\text{B-NMe-BPh}_2$	210 ⁴⁸⁾	-	- 53,5	CH_2Cl_2
3) N-Silylamino-borane				
$\text{B}(\text{NMeSiMe}_3)_3$	321	876	- 33,8	-
	334	-	- 24,0 ¹¹⁵⁾	C_6H_6
	333	-	- 22,8 ¹¹⁵⁾	C_6H_6
$\text{MeB}(\text{NMeSiMe}_3)_2$	301	607	- 41,2	-
	305	432	- 38,2	-
	307	386	- 37,1	-
	327	255	- 35,2	-

Tabelle 10 - Fortsetzung

Verbindung	δ 14-N (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	δ 11-B (ppm)	Lsgm
$\text{Me}_2\text{B-NHSiMe}_3$	+ 282	180	- 51,6	-
$\text{Me}_2\text{B-NMeSiMe}_3$	287	287	- 51,4	-
$\text{Me}_2\text{B-NÄtSiMe}_3$	260	161	- 51,0	-
$\text{Me}_2\text{B-NiPrSiMe}_3$	256	198	- 50,8	-
$\text{Me}_2\text{B-NsBuSiMe}_3$	257	252	- 51,8	-
$\text{Me}_2\text{B-NtBuSiMe}_3$	257	322	- 56,2	-
$\text{Me}_2\text{B-NPhSiMe}_3$	250	594	- 51,7	-
$\text{Me}_2\text{B-N}(\text{SiMe}_3)_2$	281	110	- 59,5	-
$\text{Ät}_2\text{B-NHSiMe}_3$	288	114	- 53,0	-
$\text{Ph}_2\text{B-NHSiMe}_3$	280	-	- 45,8	-
$\text{Ph}_2\text{B-NMeSiMe}_3$	290	750	- 47,6	-
$\text{Ph}_2\text{B-NMeSnMe}_3$	280	-	- 45,2	-
$((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N})_2\text{B-Cl}$	322	-	- 23,2	-

4) N-Boryl-sulfonamide

$\text{Me}_2\text{B-NMe-SO}_2\text{-Me}$	254	-	- 54,0	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B-NÄt-SO}_2\text{-Me}$	223	-	- 52,7	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B-NiPr-SO}_2\text{-Me}$	187	-	- 55,5	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B-NtBu-SO}_2\text{-Me}$	217	-	- 51,2	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B-NSiMe}_3\text{-SO}_2\text{-Me}$	-	-	- 54,7	CH_2Cl_2
$\text{Me}_2\text{B-NMe-SO}_2\text{-Ph}$	-	-	- 55,2	CH_2Cl_2

Tabelle 10 - Fortsetzung

Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int_{11-B}$ (ppm)	Lsgm
5) Thiophosphinamino-borane				
$B(NH-P(S)F_2)_3$	+ 282	532	- 25,0	CH_2Cl_2
$Me_2B-NMe-P(S)Me_2$	249	-	- 55,0 ¹¹⁶⁾	C_6H_6
$Me_2B-NH-P(S)Me_2$	248	-	- 52,5 ¹¹⁶⁾	C_6H_6

gewinn von +57 ppm in der ^{11}B -Resonanz. Dies entspricht einer stärkeren Delokalisierung des freien N-Elektronenpaars, was sich in der ^{14}N -Resonanz analog zu den Ergebnissen bei den Borazinen in einer Tieffeldverschiebung bemerkbar macht (Tabelle 10, 2, S. 75).

Phenylgruppen am Bor von Diborylaminen verschieben wie bei den Aminoborane $\delta^{14}\text{N}$ zu tiefem Feld, insbesondere bei $\text{Ph}_2\text{B-NMe-BPh}_2$. Eine eingehendere Diskussion der NMR-Daten von Diborylaminen ist jedoch erst nach Untersuchung weiterer Diborylamine und nach Kenntnis genauerer Strukturdaten sinnvoll.

c) N-Silylamino-borane und Silylamine

Im Zusammenhang mit der Frage nach der Konkurrenz um das freie Elektronenpaar am Stickstoff in Aminoborane war es auch von Interesse, N-Silylamino-borane mit in die Untersuchung einzubeziehen, da die Silylgruppe als π -Akzeptor angesehen werden kann¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾. Als Beleg hierfür wird die Planarität von $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ angesehen¹¹⁰⁾, desgleichen kann auch die verminderte Basizität und Donorfähigkeit des Stickstoffs in Silylaminen auf dieser Basis erklärt werden. So sind beispielsweise die Trimethylboran-Addukte von H_3SiNMe_2 und $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{NMe}$ thermisch instabil¹¹¹⁾.

Um Vergleiche ziehen zu können, muß man wie bei den Aminoborane vorgehen, nämlich zunächst einmal die ^{14}N -Resonanzen von Silylaminen untersuchen. In Tabelle 11, 1) (S. 79) sind daher die $\delta^{14}\text{N}$ -Werte einer Reihe von Silylaminen angeführt.

Auf Grund des +I-Effektes der Trimethylsilyl-Gruppe, wie er etwa bei silylsubstituierten Aromaten nachgewiesen wurde¹¹²⁾, sollte $\delta^{14}\text{N}$ von Silylaminen den vergleichbaren Aminen entsprechen, oder sogar etwas tieffeldverschoben sein. Die Tieffeldverschiebung bezieht sich dann auf den Ersatz von H gegen Me_3Si (vgl. Tabelle 11, 1), S. 79, $\Delta^{14}\text{N}$ -Werte); man sieht, daß nur in wenigen Fällen eine Hochfeldverschiebung stattfindet, die Tieffeldverschiebung dominiert. Vergleicht man die Me_3Si -Gruppe mit der tBu-Gruppe, so bewirkt der Ersatz von H in NH_3 gegen den tBu-Rest einen Abschirmungsverlust von -56 ppm. Von diesem Standpunkt

Tabelle 11 : $\int^{14}\text{N}$ -Daten von Trimethylsilyl-aminen, Chlorsilyl-aminen, Sulfonamiden und einigen Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Verbindung	$\int^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\Delta^{14}\text{N}^*$ (ppm)	Lsgm
1) Silylamine				
$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{N}$	+ 344	168	- 39	$\text{Ät}_2\text{O}$
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NMe}$	378	142	0	-
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$	351	100	- 32	-
$\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$	385	153	+ 14	-
$\text{Me}_3\text{Si-N} \triangle$	364	226	- 22	-
Me_3SiNHMe	373	137	- 5	-
$\text{Me}_3\text{SiNHÄt}$	343	166	- 12	-
$\text{Me}_3\text{SiNH}i\text{Pr}$	322	171	- 18	CH_2Cl_2
$\text{Me}_3\text{SiNHsBu}$	338	235	- 8	-
$\text{Me}_3\text{SiNHtBu}$	321	225	+ 10	-
Me_3SiNHPh	320	1190	- 3	-
$\text{Me}_3\text{Si} \begin{array}{c} \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{SiMe}_3 \end{array}$	322	-	- 41	CH_2Cl_2
$\text{MeCl}_2\text{SiNÄt}_2$	309	392	- 27	-
$\text{MeCl}_2\text{Si-NMe-SiCl}_2\text{Me}$	314	528	- 64	-
$\text{MeCl}_2\text{Si-NMe-SiMe}_3$	333	268	- 45	-
$\text{Cl}_3\text{Si-NMe-SiMe}_3$	336	216	- 42	-
$\text{Me}_2\text{ClSi-NH-SiMe}_3$	344	183	- 39	-
$\text{Me}_2\text{ClSi-NH-SiClMe}_2$	322	253	- 61	-
$\text{Cl}_3\text{Si-NH-SiCl}_3$	293	270	- 90	-

*) $\Delta^{14}\text{N}$ ist die Verschiebungsdifferenz zum betreffenden Amin, wenn die R_3Si -Gruppe durch H ersetzt wird

Tabelle 11 - Fortsetzung

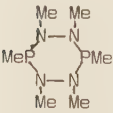
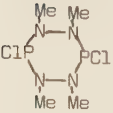
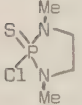
Verbindung	$\delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
2) Sulfonamide			
$\text{MeHN-SO}_2\text{-Me}$	+ 295	940	CH_2Cl_2
$\text{ÄtHN-SO}_2\text{-Me}$	302	1260	CH_2Cl_2
$\text{iPrHN-SO}_2\text{-Me}$	280	1330	ÄtOH
$\text{tBuHN-SO}_2\text{-Me}$	277	-	CH_2Cl_2
$\text{Me}_3\text{SiHN-SO}_2\text{-Me}$	274	1660	CH_2Cl_2
$\text{H}_2\text{N-SO}_2\text{-Ph}$	280	-	Aceton/ H_2O
$\text{MeHN-SO}_2\text{-Ph}$	322	-	CH_2Cl_2
3) Einige Phosphor-Stickstoff-Verbindungen			
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$	348	562	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PO}$	368 351 ⁴⁶⁾	655	-
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PS}$	356	520	CH_2Cl_2
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PSe}$	337	-	CH_2Cl_2
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{PTe}$	344	410	CH_2Cl_2
	295	1125	CH_2Cl_2
	297	-	CH_2Cl_2
$\text{P}(\text{NMeNMe})_3$	272	-	CH_2Cl_2
$\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$	342	430	CH_2Cl_2

Tabelle 11 - Fortsetzung

Verbindung	$\delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
$\text{ClP}(\text{NMe}_2)_2$	+ 310	525	-
$\text{Cl}_2\text{P-NMe}_2$	325	325	-
$\text{ClP}(\text{NÄt}_2)_2$	280	-	-
	337	-	C_6H_6
$\text{MeN}(\text{PCl}_2)_2$	239	555	-
MeHN-P(S)F_2	319	173	-
MeHN-P(S)Me_2	280	-	C_6H_6
$\text{MeN}(\text{P(S)Me}_2)_2$	280	-	C_6H_6

aus gesehen, scheint die Me_3Si -Gruppe trotz vergleichsweise großem +I-Effekt eine Hochfeldverschiebung zu verursachen. Der Vergleich von Me_3SiNH_2 mit tBuNH_2 steht als kritischer Punkt noch offen. Auf Grund der vorliegenden $\delta^{14}\text{-N}$ -Daten von einfachen Trimethylsilyl-aminen müßte aber der $^{14}\text{-N}$ -Kern in Me_3SiNH_2 wesentlich besser abgeschirmt sein als in tBuNH_2 . In diesem Sinne können alle $\delta^{14}\text{-N}$ -Werte als hochfeldverschoben angesehen werden. Erklären kann man das, wenn man annimmt, daß durch die sp^2 -Hybridisierung die Ladungsdichte am Stickstoff erhöht wird; darin nimmt σ_d zu, σ_p hingegen weniger, da die Delokalisierung des freien Elektronenpaares nur gering ist, ΔE also nicht stark abgesenkt wird. Starke Tieffeldverschiebungen im Vergleich zu den Aminen werden nur beim N-Trimethylsilyl-aziridin und beim N,N'-Bis(trimethylsilyl)-äthylendiamin gemessen. Von einer Interpretation muß beim gegenwärtigem Stand der Untersuchung abgesehen werden.

Die Einführung von elektronenziehenden Substituenten am Silizium, wie z. B. Chloratome, kann zweierlei Auswirkungen haben. Zum einen könnte eine $d\pi - d\pi$ -Wechselwirkung zwischen Chlor und Silizium zu einer Änderung der Bindungswinkel am Stickstoff führen und zum anderen kann eine Verminderung der N-Elektronendichte durch Ladungsabzug aus den σ -Bindungen eine Tieffeldverschiebung verursachen. Die Werte aus Tabelle 11, 1 (S. 79) zeigen eine beträchtliche Tieffeldverschiebung an $\delta^{14}\text{-N}$, wenn zunehmend die Methylgruppen am Silizium durch Chlor ersetzt werden.

In den N-Silylamino-boranen konkurriert eine $d\pi - p\pi$ -SiN-Wechselwirkung mit einer $p\pi - p\pi$ -BN-Wechselwirkung um das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Die Einführung einer Silylgruppe in ein Aminoboran bedingt keine Umhybridisierung am Stickstoff, lediglich der Betrag von σ_p müßte infolge Absenkung von ΔE stark erhöht werden, da dem freien Elektronenpaar eine zusätzliche Möglichkeit der Delokalisierung geboten wird. Eine stärkere Tieffeldverschiebung von $\delta^{14}\text{-N}$ beim Übergang von Silylaminen zu N-Silylamino-boranen im Vergleich zu dem analogen Übergang bei Aminen müßte die Folge sein. Die Werte aus Tabelle 10, 3 (S. 75) bestätigen diese Überlegung. Im $\text{B}(\text{NM}_3\text{SiMe}_3)_3$ liegt eine Tieffeldverschiebung von -64 ppm gegenüber Me_3SiNH_2 und von -52 ppm

gegenüber Me_3SiNHMe vor. Derart große Abschirmungsverluste wurden bei Aminen nicht beobachtet. Sie können nicht allein auf einem Ladungsabzug vom Stickstoff beruhen, vielmehr kann nur eine Erniedrigung von ΔE die ausschlaggebende Rolle spielen. Die weitere Tieffeldverschiebung, die in der Reihe $\text{B}(\text{NMeSiMe}_3)_3$, $\text{MeB}(\text{NMeSiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{B-NMeSiMe}_3$ erfolgt, beträgt hingegen nur -34 ppm. Bei den Alkylamino-borane wird $\int 14\text{-N}$ um mehr als das Doppelte zu tiefem Feld verschoben (z. B.: $\text{B}(\text{NMe}_2)_3/\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ -69 ppm; $\text{B}(\text{N}^t\text{Et}_2)_3/\text{Me}_2\text{B-N}^t\text{Et}_2$ -85 ppm). Die naheliegende Erklärung hierfür ist mit einer $p\pi - d\pi$ -Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Silizium gegeben, die einen Abzug von N-Elektronendichte in die $p\pi - p\pi$ -BN-Bindung wie in Alkylamino-borane nicht erlaubt.

Die 11-B -Resonanz unterstützt diese Folgerungen weitgehend. Die Daten in Tabelle 10, 3) (S. 75) zeigen, daß die Substitution einer Alkylgruppe oder eines Wasserstoffs am Stickstoff durch eine Silylgruppe eine Tieffeldverschiebung des 11-B -Signals bewirkt⁽¹¹⁴⁾⁽¹¹⁵⁾. Auch hier wird also die geringere π -Donatorfähigkeit der Silylamino-Gruppe gegenüber dem Bor offenbar. Außerdem lassen sich die sterischen Verhältnisse recht gut aus den $\int 11\text{-B}$ -Daten ablesen. Bei schlechten π -Donatoren schlägt sich eine leichte Verdrillung der Aminogruppe als Folge sterischer Hinderung in stärkerem Maße auf die 11-B -Resonanz nieder als bei starken π -Donoren (vergl. auch C.IV.f, S. 96). So findet man etwa für $\text{MeB}(\text{NMeSiMe}_3)_2$ im Vergleich zu 1,2,3-Trimethyl-4,5-Tetramethyl-1,3-diaza-4,5-disilaborolan und dem 1-Methyl-1,3-bis-(trimethylsilyl)-1,3-diazaborolan (die als bessere π -Donatoren anzusehen sind) eine Tieffeldverschiebung von -3 bzw. -4,1 ppm. Zweifellos ist der Grund dafür darin zu suchen, daß in den Ringsystemen Planarität erzwungen und damit eine bessere Abschirmung des Bors bewirkt wird. Im $\text{Me}_2\text{B-N}(\text{SiMe}_3)_2$ liegt $\int 11\text{-B}$ mit -59,5 ppm bei beachtlich tiefem Feld. Hierfür ist nicht nur die $d\pi - p\pi$ -SiN-Wechselwirkung verantwortlich, sondern auch ein Verdrillungseffekt, der die BN- π -Bindung schwächt. Anlaß zu dieser für Monoamino-borane unüblichen Vermutung gibt der $\int 11\text{-B}$ -Wert von $\text{Me}_2\text{B-N}^t\text{BuSiMe}_3$ (-56,2 ppm), der um ungefähr -5 ppm gegenüber anderen $\text{Me}_2\text{B-NRSiMe}_3$ -Verbindungen tieffeldverschoben

ist.

Bei Silylamino-phenylboranen wandert δ_{11-B} im Vergleich zu Silylamino-alkylboranen zu hohem Feld, während die $14-N$ -Resonanz im Gegensatz zu den Alkylamino-boranen praktisch unbeeinflusst bleibt, was sicherlich auch als Hinweis für eine schlechtere Rückbindung gewertet werden darf.

d) N-Boryl-sulfonamide

Es ist bekannt, daß die SO_2R -Gruppe der Sulfonamide stark elektro-negativ ist. Dementsprechend wird die Azidität der Stickstoffprotonen beträchtlich erhöht. Es war daher interessant, den Einfluß der SO_2R -Gruppe auf die $11-B$ -Resonanz in N-Boryl-sulfonamiden kennenzulernen. Die $14-N$ -Resonanz sollte wie bei den Silylamino-boranen die δ_{11-B} -Daten ergänzen und eine bessere Interpretation ermöglichen. Jedoch ergaben sich hier experimentelle Schwierigkeiten, weil die $14-N$ -Signale der Sulfonamide sehr breit und schlecht strukturiert sind; dementsprechend sind die δ_{14-N} -Angaben ziemlich ungenau. $Me_2B-NMe-SO_2-Ph$ lieferte kein Signal. Die Meßwerte für die untersuchten Sulfonamide finden sich in Tabelle 11, 2) (S. 80), die chemischen Verschiebungen δ_{11-B} und δ_{14-N} der borylierten Derivate stehen in Tabelle 10, 4) (S. 76).

Die δ_{11-B} -Werte zeigen, daß die elektronegative SO_2R -Gruppe zu einer verminderten Abschirmung des Bors führt. Die Tieffeldverschiebungen bezogen auf vergleichbare Alkylamino-borane liegen zwischen -7 und -11 ppm. Die sterische Beanspruchung des Bindungssystems ist nicht aus den δ_{11-B} -Daten abzuleiten.

Aus den δ_{14-N} -Daten folgt, daß bei der Einführung einer Me_2B -Gruppe in ein Sulfonamid eine merkliche Tieffeldverschiebung von δ_{14-N} auftritt. Wir führen sie auf dieselben Ursachen zurück, die bei den Silylamino-boranen diskutiert wurden.

Erstaunlich ist die thermische Stabilität der borylierten Sulfonamide und ihr monomerer Charakter. Die Umsetzung von $Me_2B-NMe-SO_2-Ph$ mit Trimethylamin ergab ein stabiles, kristallines Addukt und belegt damit, daß das Boratom ziemlich Lewis-acid geworden ist. Dimerisierungen über BO - oder BN -Koordination unterbleiben. Die Basizität von N und O in

diesen Verbindungen ist somit nur gering.

e) B-N-P-Systeme¹¹⁶⁾

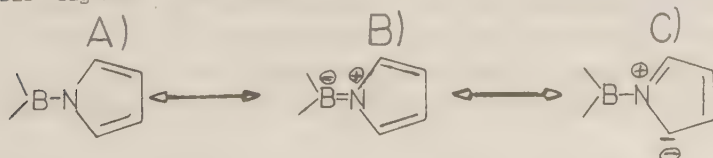
Die NMR-Daten über diese noch junge Verbindungsklasse sind noch nicht sehr zahlreichen. Dementsprechend lassen sich noch keine verbindlichen Aussagen machen.

Erstaunlich ist der $\int 11\text{-B}$ -Wert für $\text{B}(\text{NH-P}(\text{S})\text{F}_2)_3$ (Tabelle 10, 5), S. 77), der trotz der stark elektronegativen $\text{P}(\text{S})\text{F}_2$ -Gruppe dem von $\text{B}(\text{NHMe})_3$ gleicht. Die $\int 11\text{-B}$ -Daten für $\text{Me}_2\text{B-NR-P}(\text{S})\text{Me}_2$ weisen wie bei den N-Silylamino-boranen auf eine Verminderung der BN-Rückbindung hin¹¹⁶⁾. Die chemischen Verschiebungen $\int 14\text{-N}$ der phosphorylierten Amine (Tabelle 11, 3) (S. 80) und der borylierten Verbindungen (Tabelle 10, 5) (S. 77) zeigen erwartungsgemäß eine merkliche Tieffeldverschiebung bei der Borylierung als Folge eines größeren Beitrags von ζ_{P} zur Abschirmung.

Aus den $\int 14\text{-N}$ -Werten der anderen, in Tabelle 11, 3) (S. 80) aufgeführten Verbindungen, sollen noch keine Schlußfolgerungen gezogen werden. Auch eine Korrelation zwischen $\int 14\text{-N}$ und $\int 31\text{-P}$ ist nicht zwanglos erklärbar. Hierzu ist es erforderlich weitere systematische Messungen an geeigneten Verbindungsreihen durchzuführen.

f) B-ständiger Stickstoff als Teil eines heteroaromatischen Systems

Heteroaromaten, wie Pyrrol, Indol und Carbazol bieten sich als besonders geeignete Modellverbindungen für das Problem der Konkurrenz um das freie Elektronenpaar am Stickstoff in Bor-Stickstoff-Verbindungen an. In diesen Heteroaromaten wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs als π -Elektronenpaar zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems im Sinne von Hückel benötigt. Führt man daher am N-Atom eine Borylgruppe ein, so ist nur eine mäßig starke BN- π -Wechselwirkung zu erwarten. Die folgenden Grenzstrukturen sind für die Diskussion von Bedeutung:



Außer den Grenzstrukturen A) und C), die für alle Pyrrol-derivate wichtig sind, kommt bei den N-Boryl-pyrrolen noch die Grenzstruktur B) als zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeit unter Ausbildung eines gekreuzt konjugierten Systems analog dem Fulven hinzu. Um zusätzliche Informationen über die Funktion des Pyrrol-Stickstoffes zu erlangen wurde auch eine Reihe anderer N-metallorganisch-substituierter Pyrrole hergestellt und untersucht¹¹³⁾.

Die Meßwerte für Pyrrole und ihre Derivate finden sich in Tabelle 12 (S. 87). Sie lehrt, daß bei Substituenten, die die Elektronendichte im Pyrrol erhöhen (etwa Methyl-) und bei solchen, die sie erniedrigen (etwa R_2B-), die 14-N-Resonanz des Pyrrols zu tiefem Feld verschoben wird. Der Stickstoff übernimmt demnach die Rolle eines Ladungsdichtevermittlers und trägt in beiden Fällen eine positive Formalladung. Für N-borylierte Pyrrole, Indole, Carbazole etc. verdient somit Grenzstruktur B), bei Substituenten mit +I-Effekt Grenzstruktur C) Beachtung.

Bei den N-Pyrrolylboranen kann die Erweiterung des konjugierten Systems eine Vergrößerung des Beitrages von $\mathcal{G}_p$ zur chemischen Verschiebung δ_{14-N} zur Folge haben. Haben die Substituenten am Stickstoff einen +I-Effekt, so kann das freie Elektronenpaar am Stickstoff entsprechend der Grenzstruktur C) stärker in das aromatische System einbezogen werden, was sicherlich auch einen erhöhten Beitrag von $\mathcal{G}_p$ mit sich bringt.

Dipolmomentmessungen an Pyrrolen mit beiden Arten von Substituenten am Stickstoff, unterstützen die Vermutungen bezüglich der Beteiligung der jeweiligen Grenzstruktur weitgehend. Die gemessenen Werte befinden sich zusammen mit den nach einem CNDO/2-Verfahren berechneten Daten in Tabelle 13 (S. 92).

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Dipolmomenten ist gut. Interessant ist das gemessene Dipolmoment von N-Trimethylsilyl-pyrrol. Es ist größer als es sich bei Annahme einer vollkommenen $d\pi-p\pi$ -SiN-Wechselwirkung errechnet. Es ist jedoch auch kleiner als es die Berechnung ohne diese Wechselwirkung ergibt. Man darf daraus wohl auf einen Zustand zwischen den beiden Grenzfällen schließen. Wichtig ist jedoch die gute Übereinstimmung zwischen ermittelten und berechneten Dipolmoment von N-Pyrrolyl-dimethylboran bei Berücksichtigung

Tabelle 12 : δ 14-N- und δ 11-B-Werte von N-substituierten Pyrrolen, Indolen, Carbazolen und Phenothiazinen

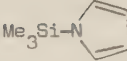
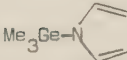
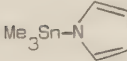
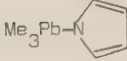
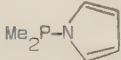
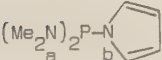
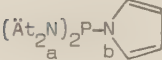
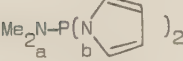
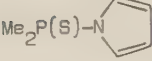
Verbindung	δ 14-N (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
1) N-Pyrrolyl-Verbindungen und verwandte Heterocyclen			
	+ 234 235 ³²⁾ 232 ³²⁾ 233 ³²⁾ 233,8 ⁸⁵⁾	232 172 50 40 (Dublett)	- - Dioxan MeOH CCl ₄
	227 231 ³²⁾ 233 ³²⁾	112 104 90	- - MeOH
	217	82	-
	217	89	-
	218	169	-
	211	163	CH ₂ Cl ₂
	223	141	CH ₂ Cl ₂ δ 31-P : - 34,6
	330 (a) 202 (b)	- 218	- δ 31-P : - 112,1
	218 (a,b)	572	- δ 31-P : - 108,9
	212 (a,b)	550	- δ 31-P : - 97,4
	218	980	- δ 31-P : - 60,9

Tabelle 12 - Fortsetzung

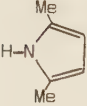
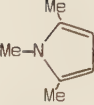
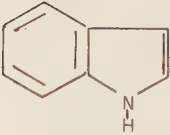
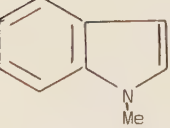
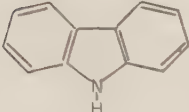
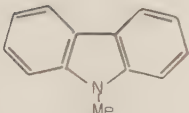
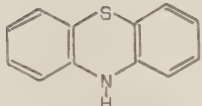
Verbindung	δ_{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
	+ 222	215	CH ₂ Cl ₂ $\int_{31-P} : -62,8$ $\int_{11-B} : +38,0$ $J_{BH} = 96,2$ Hz $J_{BP} = 61,3$ Hz
	345 (a) 228 (b)	- -	CH ₂ Cl ₂ $\int_{31-P} : -101,7$ $\int_{11-B} : +41,4$ $J_{BH} = 92,0$ Hz $J_{BP} = 92,0$ Hz
	198	200	CH ₂ Cl ₂
	177	-	THF
	232 224	1430 203	- MeOH
	224	545	-
	252 251 ⁽³²⁾ 255 ⁽⁸⁵⁾	280 730	Ät ₂ O Dioxan CCl ₄
	248 ⁽³²⁾	900	-

Tabelle 12 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
	+ 260 260 ³²⁾ 265 ⁸⁵⁾	- 1500	Aceton Aceton Aceton
	260 ³²⁾	1500	Aceton
	310	733	Aceton

2) N-Pyrrolyl-borane und andere N-borylierte Heterocyclen

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
$\text{Li B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_4$	+ 195	-	- 0,8	Monoglyme
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_3$	207	-	- 27,8	C_6H_6
$\text{MeB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_2$	203	144	- 34,8	-
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array}$	182	79	- 54,2	
	182	80	- 54,2	CH_2Cl_2
$\text{ÄtB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \end{array})_2$	200	249	- 39,3	-

Tabelle 12 - Fortsetzung

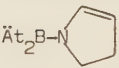
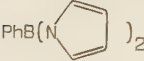
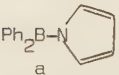
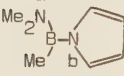
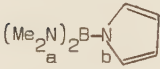
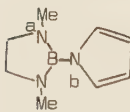
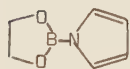
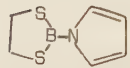
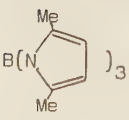
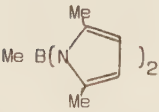
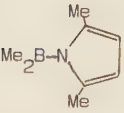
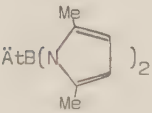
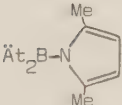
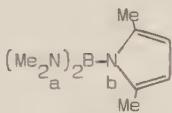
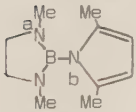
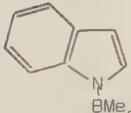
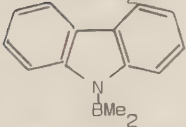
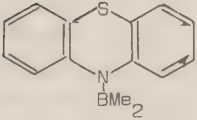
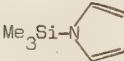
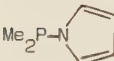
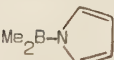
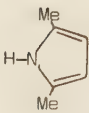
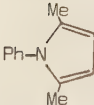
Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int_{11-B}$ (ppm)	Lsgm
	+ 185	105	- 58,7	-
	195	216	- 37,0	CH ₂ Cl ₂
	171	338	- 48,4	CH ₂ Cl ₂
	302 (a) 206 (b)	- 182	- 34,4	-
	330 (a) 214 (b)	- 423	- 26,4	-
	335 (a) 220 (b)	750 206	- 26,4	CH ₂ Cl ₂
	220	176	- 25,2	CH ₂ Cl ₂
	201	142	- 53,3	CH ₂ Cl ₂
	207	-	- 30,5	CH ₂ Cl ₂
	194	340	- 45,2	CH ₂ Cl ₂
	181	323	- 60,3	-

Tabelle 12 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int 11\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
	+ 196	375	- 47,5	CH_2Cl_2
	-	-	- 64,0*	CH_2Cl_2
	314 (a) 205 (b)	- -	- 26,7	CH_2Cl_2
	314 (a) 218 (b)	- 522	- 27,6	CH_2Cl_2
	206	251	- 54,8	C_6H_6
	207	-	- 58,6	CH_2Cl_2
	217	1450	- 50,0	CH_2Cl_2

*) Die Substanz wurde bisher nur in Lösung vermessen und noch nicht rein isoliert

Tabelle 13 : Dipolmomente von einigen N-Pyrrolyl-Derivaten

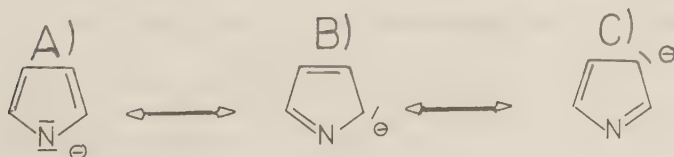
Verbindung	Dipolmoment (Debye)		Lsgm
	gemessen	berechnet ⁸⁶⁾	
	1,88 1,8 ⁸⁸⁾	1,9	C ₆ H ₆
	1,835 ⁸⁸⁾		C ₆ H ₆
	2,224 ⁸⁸⁾	2,77* 1,72**	C ₆ H ₆
	2,08		C ₆ H ₆
	1,01	1,15	C ₆ H ₆
	1,32 ⁸⁹⁾		C ₆ H ₆
	2,03 ⁸⁹⁾		C ₆ H ₆
	2,00 ⁸⁹⁾		C ₆ H ₆

*) Berechnet ohne $p\pi - d\pi$ -Wechselwirkung zwischen N und Si

**) Berechnet mit $p\pi - d\pi$ -Wechselwirkung zwischen N und Si

einer $\text{BN}-\pi$ -Rückbindung. Hieraus entnehmen wir die Bestätigung für eine merkliche π -Rückbindung des Pyrrol-Stickstoffs zum Bor, die von den NMR-Daten her postuliert werden kann. Auch das Dipolmoment des N-Phenyl-pyrrols⁸⁹⁾, für das man eine Grenzstruktur B) diskutieren kann, unterstützt die Vorstellung über die BN-Bindung. Daß der Grenzstruktur B) Gewicht zukommt, zeigt das Dipolmoment des N-Phenyl-2,5-dimethylpyrrols. Es hat praktisch denselben Wert wie das Dipolmoment des 2,5-Dimethylpyrrols, und dies bedeutet, daß die Phenylgruppe bei dieser Verbindung nicht koplanar mit dem 2,5-Dimethylpyrrol-Rest stehen kann, sondern stark verdreht ist. Dadurch wird eine π -Wechselwirkung unterdrückt, und es trägt nur der induktive Effekt, bzw. das Gruppenmoment der Phenylgruppe zum Gesamtdipolmoment bei.

Kehren wir nun zur 14-N-Kernresonanz zurück. Bei einer Betrachtung der Daten der Tabelle 12 (S. 87) fällt das bei sehr tiefem Feld liegende 14-N-Signal des N-Pyrrolyl-Anions auf. Auf Grund der höheren Ladungsdichten hätte man wohl eine Verschiebung des 14-N-Signals zu höherem Feld erwartet. Ein Versuch der Erklärung der Tieffeldverschiebung stützt sich auf Meßwerte, die für andere Heteroaromaten erhalten wurden (siehe C.V.a-d, S. 114). Die 14-N-Resonanz für Stickstoffatome, die ein freies Elektronenpaar besitzen, das nicht zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems benötigt wird, liegt bei noch tieferem Feld als das 14-N-Resonanzsignal des N-Pyrrolyl-Anions. Begründet wird dies mit der niedrigen mittleren elektronischen Anregungsenergie solcher Systeme, in denen ein $n-\pi^*$ -Übergang möglich ist. Auch im N-Pyrrolyl-Anion müßte ein $n-\pi^*$ -Übergang möglich sein, im Gegensatz zum Pyrrol, wo der energetisch niedrigste Übergang ein $\pi-\pi^*$ -Übergang ist⁸⁹⁾. Der Grund, warum im N-Pyrrolyl-Anion $\sqrt{14}\text{-N}$ nicht bei ebenso tiefem Feld gefunden wird, wie etwa in Pyridin, Chinolin etc., ist wohl in der Zunahme von G_d infolge größerer Ladungsdichte am Stickstoff zu suchen. Für das N-Pyrrolyl-Anion wurden die folgenden Grenzstrukturen vorgeschlagen⁸⁹⁾:



Die 14-N-Kernresonanz weist darauf hin, daß die Grenzstruktur A) am stärksten beteiligt ist.

Lehrreich erscheint auch ein Vergleich mit dem N-Methyl-2-pyrrolyl-Anion (siehe Tabelle 8, S. 65). Hier kann die negative Ladung nicht vom Stickstoff übernommen werden und δ_{14-N} bleibt daher mit +219 ppm von der Ladung weitgehend unbeeinflusst.

Die Betrachtung von δ_{11-B} und δ_{14-N} der N-Pyrrolyl-borane soll unter folgenden Gesichtspunkten vorgenommen werden:

1. Die Pyrrol-Gruppe ist der einzige π -bindungsfähige Ligand am Bor.
2. Es sind noch andere π -bindungsfähige Gruppen neben dem N-Pyrrolyl-Rest am Bor gebunden.
3. Neben dem N-Pyrrolyl, bzw. N-2,5-Dimethylpyrrolyl-Rest sind verschiedene Alkylgruppen am Bor gebunden.

Betrachten wir zunächst Verbindungen unter dem ersten Gesichtspunkt. In Tabelle 12, 2) (S. 89) fällt der δ_{11-B} -Wert für das Tris(N-pyrrolyl)-boran auf, der bei hohem Feld liegt. Er unterscheidet sich nur unwesentlich von δ_{11-B} für Tris(dimethylamino)-boran trotz der höheren Elektronegativität des Pyrrolyl-Restes. Ein Vergleich mit Tris(Δ^3 -pyrrolino)- und Tris(pyrrolidino)-boran, d. h. mit Verbindungen von ungefähr vergleichbaren sterischen Verhältnissen, zeigt jedoch, daß diese Amine das Bor besser abschirmen als die Pyrrolyl-Reste. Ungleich deutlicher kommt dies bereits bei den entsprechenden Monoalkylboranen zum Ausdruck. Bei den Dialkylboranen erreicht die Differenzierung ihren Höhepunkt. Die δ_{11-B} -Werte der N-Pyrrolyl-methylborane $(C_4H_4N)_3BMe_n$ lassen eine planare Einstellung der Pyrrol-Reste vermuten. Die 14-N-Resonanz unterstützt die Ergebnisse, die aus den 11-B-NMR-Daten gewonnen wurden, weitgehend. In Abbildung 10 (S. 95) sind δ_{11-B} und δ_{14-N} einander gegenübergestellt. Sie zeigt, daß eine Tieffeldverschiebung von δ_{11-B} beim Übergang von Tris(N-pyrrolyl)-boran zu N-Pyrrolyl-dialkylboran auch eine Tieffeldverschiebung von δ_{14-N} zur Folge hat, die jedoch nicht von der gleichen Größenordnung ist, wie bei den Aminoboranen, was aus Abbildung 11 (S. 95) deutlich hervorgeht.

Betrachtet man die Kernresonanzdaten der N-Pyrrolylborane unter dem

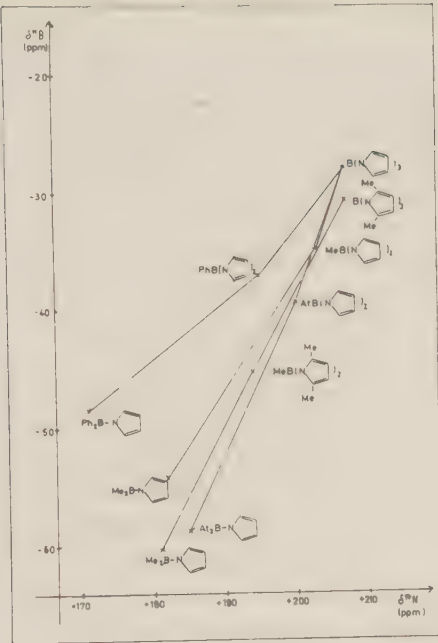


Abbildung 10)

Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$ von N-Pyrrolyl-boranen

$\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{NC}_4\text{H}_4)_n$, bzw. $\text{R}_{3-n}\text{B}(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_2)_n$
 (R = Me, Ät, Ph; n = 1, 2, 3)

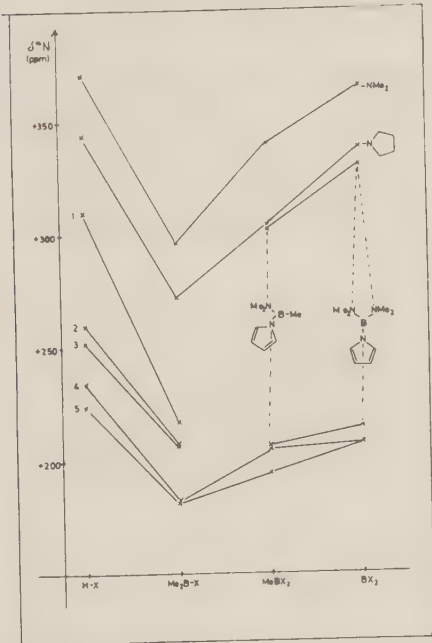


Abbildung 11)

Das Verhalten von $\delta^{14}\text{N}$ verschiedener Amine und Heterocyclen bei der N-Borylierung.

- 1 = Phenothiazin
- 2 = Carbazol
- 3 = Indol
- 4 = Pyrrol
- 5 = 2,5-Dimethyl-pyrrol

dritten Gesichtspunkt, so findet man, daß die 11-B-Resonanz im Gegensatz zu den Alkylamino-boranen relativ stark auf die Vergrößerung der B-ständigen Alkylgruppe anspricht. So bewirkt der Ersatz von Methyl- durch Äthylgruppen in Bis(N-pyrrolyl)-alkylboranen und in N-Pyrrolyl-dialkylboranen eine Tieffeldverschiebung von jeweils -4,5 ppm. Nach Modellbetrachtungen sollte bei den Äthylboranen eine koplanare Einstellung der Pyrrolyl-Reste stark erschwert sein. Es sollte zur Verdrillung der Pyrrolyl-Gruppen aus der C_nBN_{3-n} -Ebene und damit zu einer schwächeren BN- π -Wechselwirkung kommen. Schlechtere π -Donoren sprechen also leichter auf erhöhte sterische Beanspruchung an (zumindest ist dies mit Hilfe der 11-B-Kernresonanz leichter sichtbar), in Übereinstimmung mit den bei N-Silylamino-boranen gefundenen Verhältnissen. Phenylgruppen am Bor verursachen auch bei Pyrrolylboranen teilweise die gleichen Effekte wie bei den Aminoboranen, und zwar sowohl bezüglich $\int 11-B$ wie $\int 14-N$. Das Signal des Pyrrol-Stickstoffes liegt immer bei tieferem Feld als bei den entsprechenden Alkylbor-Verbindungen. Im N-Pyrrolyl-diphenylboran ist dagegen das 11-B-Resonanzsignal beträchtlich hochfeldverschoben, während es im Bis(N-pyrrolyl)-phenylboran zwischen dem von Bis(N-pyrrolyl)-methylboran und Bis(N-pyrrolyl)-äthylboran liegt. Eine Erklärung sollte, wie in vielen anderen Fällen, auf besseren Kenntnissen über die Struktur der Verbindungen beruhen. Interessant sind diese Verbindungen aber auch aus einem anderen Grunde. Man kann nämlich ihr Reduktionspotential polarographisch feststellen und so Substituenteneinflüsse bestimmen. Tabelle 14 (S. 97) enthält gemessene Reduktionspotentiale hierfür, nebst einigen Vergleichsverbindungen.

Hieraus folgt:

Je größer die π -Akzeptorfähigkeit des Bors, desto stärker ist seine Wechselwirkung mit dem Phenyl-Rest und um so leichter ist die Verbindung reduzierbar. Die π -Akzeptorwirkung des Bors läßt sich durch die Wahl von zur Rückbindung fähigen Liganden steuern. Aus Tabelle 14 (S. 97) ergibt sich dann folgende Reihenfolge bezüglich der π -Donatorstärke:



Tabelle 14 : Reduktionspotentiale einiger Phenylborane mit verschiedenen π -Donatoren am Bor

Verbindung	Reduktionspotential (V) vs Ag/AgCl [*]	Reduktionspotential (V) vs Hg/Sumpf ^{**}
BPh_3	- 1,83 ⁹⁰⁾	- 1,36
$\text{Ph}_2\text{B}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array}$	- 2,29 ⁹⁰⁾	- 1,82
$\text{PhB}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \end{array})_2$	- 2,42 ⁹⁰⁾	- 1,95
$\text{Ph}_2\text{B}-\text{NHMe}$	- 2,54 ⁹⁰⁾	- 2,07
$\text{PhB}(\text{NHMe})_2$	- 2,64 ⁹⁰⁾	- 2,17
$\text{PhB}(\text{OR})_2^{\text{***}}$	- 2,49 ⁹⁰⁾	- 2,02 ⁹¹⁾

^{*)} Gemessen in einer 0,1 molaren Lösung von Tetrabutyl-ammonium-perchlorat in Acetonitril gegen (vs) Ag/AgCl-Referenzelektrode

^{**)} Umgerechnet an Hand von Anthracen-Vergleichsmessungen

^{***)} R = Me, Ät

Diese Daten bestätigen die Vorstellungen, die auf Grund von NMR-Daten entwickelt wurden.

Eine wesentlich stärkere sterische Beeinflussung des BN-Bindungssystems müßte sich ergeben, wenn man die 2.5-Stellungen des Pyrrolringes mit Methylgruppen besetzt. Die Frage, ob sich dieser Effekt in der ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanz nachweisen läßt, beantworten die entsprechenden Werte der Tabelle 12, 1) und 2) (S. 87).

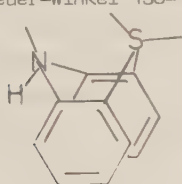
Zwischen den entsprechenden Tris(N-pyrrolyl)-boranen stellt man eine Tieffeldverschiebung von $\delta^{11}\text{B}$ von nur -2,7 ppm fest. Sehr groß wird $\Delta^{11}\text{B}$ für die Bis(N-pyrrolyl)-methylborane mit -11,4 ppm. Bei den N-Pyrrolyl-dimethylboranen sinkt die Verschiebungsdifferenz $\Delta^{11}\text{B}$ auf -6,1 ppm ab. Für die vergleichbaren Pyrrolyl-äthylborane sind die Unterschiede mit -8,2 und -5,3 ppm etwas weniger krass. Ohne Molekülstrukturdaten ist eine quantitative Deutung dieser $\Delta^{11}\text{B}$ -Werte nicht möglich. Qualitativ erklären sie sich durch Unterschiede in der Verdrillung der Pyrrolyl-Gruppen gegen die BN-Ebene, wobei die Wahrscheinlichkeit einer planaren Einstellung wegen erhöhten nichtbindenden Wechselwirkungen in den 2.5-Dimethylpyrrol-Derivaten geringer ist als in den Pyrrol-Derivaten.

Die ^{14}N -Kernresonanz spiegelt diese Interpretation nicht so deutlich wieder, jedoch sind auch hier merkliche Differenzen erkennbar. Die Differenzen $\Delta^{14}\text{N}$ (bezogen auf die Pyrrole selbst) sind für die obigen Reihenfolgen: -27, -17 ppm; -31, -30 ppm; -52, -43 ppm; -34, -28 ppm.

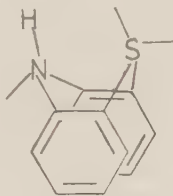
Die geringeren Tieffeldverschiebungen von $\delta^{14}\text{N}$ bei den N-2.5-Dimethylpyrrolyl-boranen weisen auf eine geringere π -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff als Folge der Verdrillung gegen die BN-Ebene hin. Die ^{14}N -NMR-Daten unterstützen somit die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte.

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von N-Indolyl-dimethylboran legt nahe, daß in dieser Verbindung keine größere sterische Beanspruchung vorliegt als im N-Pyrrolyl-dimethylboran. Hieraus folgt aber für das N-Carbazolyl-dimethylboran, daß das tieffeldverschobene ^{11}B -Signal auf einer geringeren π -Donatorfähigkeit des Carbazol-Stickstoffs beruht und nicht auf Verdrillungseffekten, so daß dessen freies Elektronenpaar offenbar stärker in das aromatische System integriert ist als beim Pyrrol oder Indol.

Aus der Reihe der anderen Heteroaromaten fällt das Phenothiazin aus zweierlei Gründen heraus. Erstens liegt δ_{14-N} bei höherem Feld, als man es für diese Art von Heteroaromat erwarten könnte (bezüglich Carbazol um +50 ppm hochfeldverschoben). δ_{14-N} liegt vielmehr im Bereich von phenylsubstituierten Aminen (siehe Tabelle 1, S. 15). Verschiedene Anzeichen (Struktur¹¹⁸⁾¹¹⁹, Dipolmoment¹²⁰) deuten darauf hin, daß im Phenothiazin die beiden Phenylreste gewinkelt zueinander stehen (Dieder-Winkel 138–139,4°):



intra-Struktur



extra-Struktur

Aus sterischen Gründen sollten größere Substituenten als H die extra-Struktur begünstigen. Bei der intra-Struktur ist jedoch eine π -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den Phenylresten möglich. Tatsächlich findet man bei der Substitution des Wasserstoffs am Stickstoff durch eine Methylgruppe eine Verminderung der Reaktivität des Moleküls gegenüber elektrophilen Agenzien. Darum schlägt man für das Phenothiazin selbst die intra-Struktur vor¹²⁰).

Zweitens stellt sich die Frage, welche Folgerungen sich auch aus den NMR-Daten ergeben, wenn der NH-Wasserstoff des Phenothiazins durch die Dimethylboryl-Gruppe ersetzt wird. δ_{11-B} liegt im Dimethylboryl-phenothiazin mit -50 ppm deutlich bei höherem Feld als im vergleichbaren N-borylierten Heteroaromaten. Das um -93 ppm tieffeldverschobene δ_{14-N} -Signal liegt am äußeren Ende einer Skala, die sich beim Übergang von Amin zu $\text{Me}_2\text{B-NRR}'$ für δ_{14-N} erstellen läßt (vgl. Abbildung 11, S. 95). Somit sprechen diese Daten mehr für ein Molekül mit der extra-Struktur als für ein planares, vollaromatisches System. Eventuell weitet sich der Bindungswinkel CNC in Richtung 120° auf, so daß eine Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem p_z -Orbital des Bors möglich wird.

Eine Betrachtung der Daten unter dem zweiten der oben angeführten Gesichtspunkte bestätigt die früher erhaltenen Ergebnisse:

Bei Boranen, die über zwei oder mehr zur π -Bindung geeignete Substituenten verfügen, wird derjenige am stärksten beansprucht, der zur stärksten Rückbindung führt. In den N-Pyrrolyl-boranen wirkt die Pyrrolyl-Gruppe dann mehr als elektronegativer Rest und nicht so sehr als π -Donor. Die Daten in Tabelle 12, 2) (S. 89) zeigen deutlich, daß die 11-B-Resonanz nicht so viel zur Klärung beiträgt wie die 14-N-Resonanz des Pyrrol-Stickstoffs und der NR_2 -Gruppen. Naturgemäß zeigt die 11-B-Resonanz wiederum (siehe C.III.a, S. 43) nur die Summe aller Einflüsse auf das Bor, während die 14-N-Resonanz selektiver Auskunft über die jeweilige Beanspruchung des Stickstoffs in der BN-Bindung gibt.

Es bleibt offen, ob ein ähnlicher Effekt, wie er bei Phenyl-, Thienyl- und N-Methyl-2-pyrrolyl-Resten für δ 14-N von Dimethylamino-Gruppen in den Boranen diskutiert wurde (siehe C.III.c, S. 66), auch vom N-Pyrrolyl-Rest ausgeht. Zumindest sehen wir keine Möglichkeit ihn getrennt zu beobachten. Wir wollen ihn hier vernachlässigen, denn δ 14-N des Pyrrol-Stickstoffs liegt in nahezu allen Fällen bei relativ hohem Feld, was für eine geringe π -Wechselwirkung dieses Stickstoffs mit der Borylgruppe spricht.

Zudem läßt sich wieder ein Vergleich zwischen N-Pyrrolyl- und N-2,5-Dimethylpyrrolyl-Rest anstellen. Letzterer bedingt ein Herausdrehen der Pyrrolebene aus der C_2BN -Ebene. Die Folge davon müßte eine stärkere Beanspruchung der freien Elektronenpaare an den N-Atomen der anderen Aminogruppen am Bor sein. In Übereinstimmung damit findet man eine Tieffeldverschiebung für δ 14-N des Dimethylamino-Stickstoffs von -16 ppm, wenn man vom Bis(dimethylamino)-N-pyrrolyl-boran zum Bis(dimethylamino)-N-2,5-dimethylpyrrolyl-boran übergeht. Hier steht eine Tieffeldverschiebung von -19 ppm in den analogen 1,3-Dimethyl-1,3-diazaborolidinen zur Seite.

g) Protonenspektren

Über 1-H-NMR-Spektren von Borazinen²⁾, von Diborylaminen¹¹⁶⁾¹⁰⁷⁾, sowie von BNP-Systemen¹¹⁶⁾ wurde an anderer Stelle bereits berichtet.

Die chemischen Verschiebungen δ 1-H für Silylamine und N-Silylaminoborane bringen keine zusätzlichen Aspekte. δ 1-H für die Boralkyle liegen entsprechend den δ 11-B-Werten bei etwas tieferem Feld (-0,2 bis -0,35 ppm tieffeldverschoben) als δ 1-H in Aminoalkylboranen (vgl. Tabelle 3, 2), S. 28). In $\text{Me}_2\text{B-NR-SiMe}_3$ ist für R = H, Me, Ät, Ph schon bei Raumtemperatur die magnetische Nichtäquivalenz der Methyl-Gruppen am Bor sichtbar⁴⁹⁾ (siehe Abbildung 12, S. 102). Wenn R größer ist, etwa iPr, sBu, tBu, wird die Umgebung für die Methylgruppen am Bor fast gleich, denn es findet sich dann nur noch ein MeB-Protonensignal. Die cis-trans-Isomerie, die auch bei anderen Aminoboranen oft schon bei Raumtemperatur deutlich sichtbar ist, wurde häufig zum Gegenstand von Untersuchungen gemacht; um nur einige Arbeiten zu zitieren: ¹²²⁾¹²³⁾¹²⁴⁾⁸⁷⁾.

Auch δ 1-H für N-Dimethylboryl-sulfonamide bringen keine neuen Gesichtspunkte. Für die Methylgruppen am Bor liegt δ 1-H, entsprechend der schlechteren Abschirmung des Bors durch den Sulfonamid-Stickstoff, bei tieferem Feld als in vergleichbaren Aminoboranen (etwa um -0,3 bis -0,45 ppm tieffeldverschoben). Bei Raumtemperatur liegen die Bormethylprotonen als Singulett im 1-H-NMR-Spektrum vor. Unterhalb von -25°C erscheinen sie in den beiden untersuchten Fällen ($\text{Me}_2\text{B-NMe-SO}_2\text{-Me}$, $\text{Me}_2\text{B-NMe-SO}_2\text{-Ph}$) als getrennte Signale.

Interessanter erscheinen die 1-H-NMR-Daten von N-borylierten Heteroaromaten. Deren Ringströme spielen eine Rolle, die je nach sterischen Verhältnissen, Einfluß auf δ 1-H von anderen Gruppen im Molekül nehmen können. Tabelle 15 (S. 103) enthält die δ 1-H-Werte für N-Pyrrolylborene und für andere vergleichbare Verbindungen.

Neben erwarteten Verschiebungsdifferenzen treten noch einige Anomalitäten auf, die nicht auf ein Elektronendefizit am Bor oder seiner guten elektronischen Absättigung zurückzuführen sind.

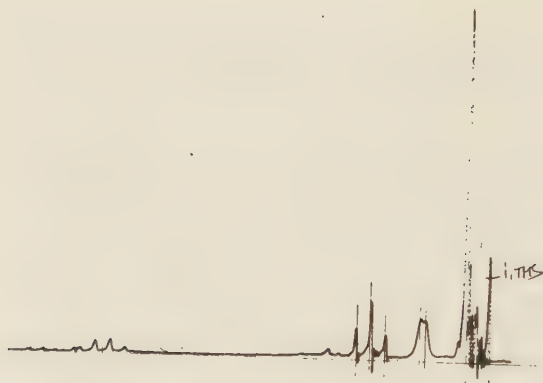


Abbildung 12) ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_2\text{B-NAtSiMe}_3$

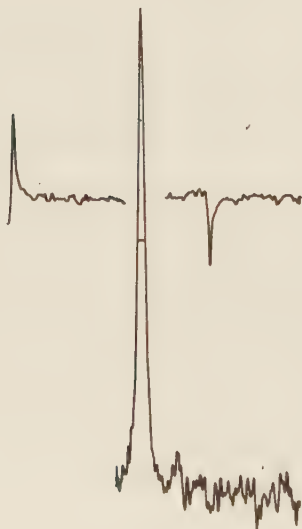


Abbildung 13)

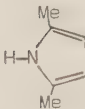
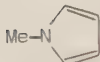
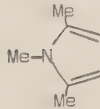
^{14}N -NMR-Spektrum von
N-Pyrrolyl-dimethylboran

$\delta^{14}\text{N} = +182 \text{ ppm}$

$h_{1/2} = 79 \text{ Hz}$

Tabelle 15 : Protonenresonanz-Daten von N-borylierten Heterocyclen und Vergleichsverbindungen

1) Vergleichsverbindungen

Verbindung	$\int 1-H$ (ppm)	Lsgm* CH ₂ Cl ₂
	α CH -6,64 β CH -6,18	CH ₂ Cl ₂
	Me -2,07 β CH -5,67	CH ₂ Cl ₂
	α CH -6,38 β CH -6,03 NMe -3,42	CH ₂ Cl ₂
	Me -2,10 β CH -5,64 NMe -3,21	CH ₂ Cl ₂
BMe ₃	BMe -0,76 ²⁾	CCl ₄

2) N-Pyrrolyl-borane

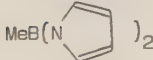
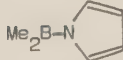
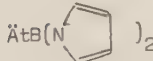
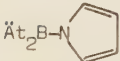
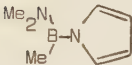
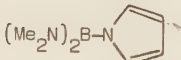
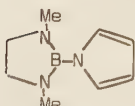
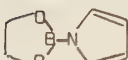
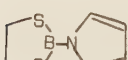
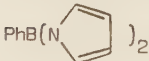
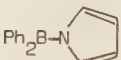
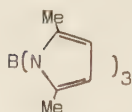
Verbindung	$\Delta 1-H$ α CH bezogen auf Pyrrol (ppm)	$\Delta 1-H$ β CH (ppm)	$\int 1-H$ Rest (ppm)	Lsgm: CH ₂ Cl ₂
	- 0,45	- 0,28	-	
	- 0,54	- 0,21	BMe -1,13	
	- 0,53	- 0,17	BMe ₂ -0,86	
	- 0,39	- 0,15	BÄt -0,82 bis -1,82	

Tabelle 15 - Fortsetzung

Verbindung	Δ 1-H α CH bezogen auf Pyrrol (ppm)	Δ 1-H β CH bezogen auf Pyrrol (ppm)	$\int$ 1-H Rest (ppm)	Lsgm: CH ₂ Cl ₂
	- 0,46	+ 0,08	BÄt ₂ -0,82 bis -1,67	
	- 0,13	+ 0,03	BMe -0,54 NMe ₂ -2,67	
	- 0,02	0,00	NMe ₂ -2,59	
	- 0,14	- 0,04	NMe -2,64 NCH ₂ -3,21	
	- 0,35	- 0,14	OCH ₂ -4,33	
	- 0,32	- 0,12	SCH ₂ -3,25	
	- 0,41	- 0,17	BPh -7,33 bis -7,73	
	- 0,46	- 0,24	BPh ₂ -7,31 bis -7,69	

3) N-2,5-Dimethyl-pyrrolyl-borane

Verbindung	Δ 1-H β CH bezogen auf 2,5-Dimethyl-pyrrol (ppm)	Δ 1-H Me bezogen auf 2,5-Dimethyl-pyrrol (ppm)	$\int$ 1-H Rest (ppm)	Lsgm: CH ₂ Cl ₂
------------	---	---	-----------------------------	---------------------------------------

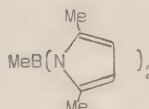
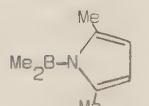
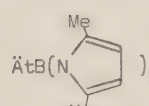
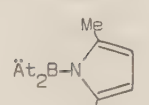
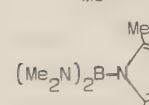
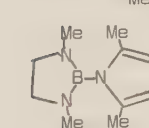


- 0,18 + 0,33

-

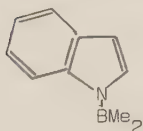
Tabelle 15 - Fortsetzung

Verbindung	Δ 1-H β CH bezogen auf 2,5-Dimethyl-pyrrol (ppm)	Δ 1-H Me (ppm)	$\int$ 1-H Rest (ppm)	Lsgm: CH_2Cl_2
------------	---	--------------------------	--------------------------	--------------------------------

	- 0,16	+ 0,01	BMe -1,20	
	- 0,21	- 0,25	BMe ₂ -0,95	
	- 0,16	+ 0,12	BÄt -1,03 bis -1,59	
	- 0,25	- 0,23	BÄt ₂ — **	
	- 0,04	0,00	NMe ₂ -2,54	
	- 0,08	- 0,03	NMe -2,46 NCH ₂ -3,21	

4) Andere N-borylierte Heterocyclen

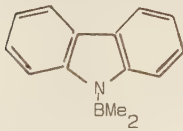
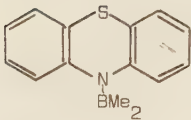
Verbindung	$\int$ 1-H Me ₂ B (ppm)	$\int$ 1-H Rest (ppm)	Lsgm: CH_2Cl_2
------------	---------------------------------------	--------------------------	--------------------------------



- 0,58

- 6,35 bis - 7,60

Tabelle 15 - Fortsetzung

Verbindung	$\int 1\text{-H Me}_2\text{B}$ (ppm)	$\int 1\text{-H Rest}$ (ppm)	Lsgm: CH_2Cl_2
	- 1,18	- 7,13 bis - 8,15	
	- 0,40	- 6,81 bis - 7,36	

*) Die Lösungsmittelabhängigkeit von $\int 1\text{-H}$ wurde durch Verwendung von CH_2Cl_2 als einziges Lösungsmittel ausgeschaltet. Eine Überprüfung der Konzentrationsabhängigkeit von $\int 1\text{-H}$ ergab, daß bei Konzentrationen unterhalb 30 % keine merklichen Verschiebungen mehr auftreten ¹¹³⁾. Solche Lösungen wurden dann zur Messung gebracht.

**) Die Substanz wurde noch nicht rein isoliert. In der Lösung liegen noch andere Verbindungen vor, so daß die Lage der BÄt_2 -Protonen nicht sicher zu ermitteln ist.

Beispielsweise überrascht, daß die Me_2B -Gruppe sowohl im Bis(N-pyrrolyl)-methylboran als auch im Bis(N-2.5-dimethylpyrrolyl)-methylboran bei merklich tieferem Feld liegt, als $\delta^1\text{H}$ der Me_2B -Gruppe in den analogen Pyrrolyl-dimethylboranen. Hinzu kommt, daß die ^1H -Resonanzen dieser Me_2B -Gruppen selbst noch bei tieferem Feld liegen, als $\delta^1\text{H}$ für Trimethylboran. Die Erklärung für die Monomethylborane läge im Einfluß eines Ringstromes der beiden Pyrrolyl-Reste auf die Protonen der Bor-Methyl-Gruppe, deren Resonanz dadurch zu tiefem Feld verschoben wird. Einen schwächeren Einfluß hat dann naturgemäß ein einziger Pyrrolyl-Rest. Die durch den Ringstrom zusätzlich hervorgerufene Tieffeldverschiebung ist dann geringer.

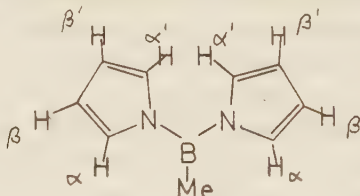
Für die Bor-Methyl-Gruppen des N-Carbazolyl-dimethylborans liegt $\delta^1\text{H}$ fast an derselben Stelle, wie für die Bor-Methyl-Gruppe der Bis(N-pyrrolyl)-methylborane. Die Me_2B -Gruppe kann in den Einflußbereich des Ringstromes der beiden Phenylreste gelangen, und so findet man $\delta^1\text{H}$ für die Bor-Methyl-Gruppen um $-0,42$ ppm gegenüber Trimethylboran tieffeldverschoben.

Im N-Phenothiazinyl-dimethylboran tritt dieser Effekt nicht auf.

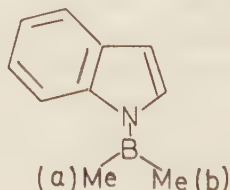
$\delta^1\text{H}$ der Me_2B -Gruppe liegt im Erwartungsbereich, wenn man $\delta^{11\text{B}}$ als ungefähren Maßstab hierfür ansieht. Dies kann man als weiteren Hinweis auf die gewinkelte Struktur dieser Verbindung werten.

Ungewöhnlich sind auch die ziemlich großen Differenzen von $\delta^1\text{H}$ für die Methylgruppen in den N-2.5-dimethylpyrrolyl-boranen. Die Protonen sind um vier Bindungen vom Bor getrennt, so daß eine interne Verschiebung von beinahe $0,6$ ppm nicht allein auf die Akzeptorwirkung des Bors zurückgeführt werden kann. Im Tris(N-2.5-dimethylpyrrolyl)-boran ist $\delta^1\text{H}$ für die Methyl-Gruppen sogar um $0,33$ ppm gegenüber dem 2.5-Dimethylpyrrol zu hohem Feld verschoben. Auch in den entsprechenden Methyl- und Äthyl-boranen stellt man noch eine geringfügige Hochfeldverschiebung fest. Erst bei den Dialkyl-boranen wird eine Tieffeldverschiebung sichtbar. Diese Daten könnte man erklären, wenn infolge Verdrillung der N-2.5-Dimethylpyrrolyl-Reste die Methyl-Gruppen in Richtung des π -Systems der anderen Pyrrolyl-Reste gelangen und auf diese Weise durch den Ringstrom zu hohem Feld verschoben werden. Bei den Dialkyl-boranen ist diese Möglichkeit nicht mehr gegeben; eine Tieffeldverschiebung ist die Folge.

Zwei Verbindungen wurden ausgewählt, um einen Mehrfachbindungsanteil zwischen Bor und Stickstoff in N-borylierten Heterocyclen anhand einer Rotationsbarriere nachzuweisen. Es ging dabei nur um den qualitativen Nachweis. So sollte man für das Bis(N-pyrrolyl)-methylboran bei planarer Einstellung der Pyrrolyl-Reste eine unterschiedliche chemische Verschiebung für die beiden Sorten von α CH und β CH erwarten, je nachdem auf welcher Seite des Pyrrolringes die Protonen stehen:



Bei Raumtemperatur erhält man jedoch lediglich zwei Pseudotripletts, die der Normalfall sind, wenn der Substituent am Stickstoff nicht mit den Protonen des Pyrrols koppelt¹¹³⁾ (siehe Abbildung 14a, b, S. 109). Ab -40°C nimmt das Spektrum für die Pyrrol-Protonen die Form von zwei Quintetten an, die man sich aus jeweils zwei übereinander gelagerten Tripletts entstanden denken kann, entsprechend der nun vorhandenen magnetischen Nichtäquivalenz der α CH und β CH untereinander. Das N-Indolyl-dimethylboran sollte bei einem BN-Doppelbindungsanteil die Nichtäquivalenz der Bor-Methyl-Gruppen in der 1-H-Resonanz zeigen:



Bei Raumtemperatur weist das 1-H-NMR-Spektrum allerdings nur ein Singulett auf. Bei -61°C erscheinen zwei Signale, die somit die magnetisch nichtäquivalenten Methyl-Gruppen a und b am Bor anzeigen.



Abbildung 14 a) ^1H -NMR-Spektrum der α CH und β CH von $\text{MeB}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ bei -31°C



Abbildung 14 b) ^1H -NMR-Spektrum der α CH und β CH von $\text{MeB}(\text{NC}_6\text{H}_5)_2$ bei -40°C .

C.V. Bor-Stickstoff-Verbindungen mit vierbindigem Bor:

R₃B-Donor-Verbindungen

a) Bindungsverhältnisse

Viele dreibindige Bor-Verbindungen weisen eine ausreichende Lewis-Azidität auf, um mit geeigneten Lewis-Basen Addukte zu bilden. Dabei geht sp^2 - in sp^3 -hybridisiertes Bor über. Alle physikalischen Untersuchungsergebnisse spiegeln deshalb einen deutlichen Unterschied gegenüber Verbindungen des dreiwertigen Bors wieder. Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen eine Aufweitung der Bindungsabstände¹²⁶⁾, die IR-Spektren unterstützen diesen Befund durch eine Verschiebung der BX-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen³⁾, die Dipolmomente deuten auf veränderte Polaritäten hin¹²⁶⁾. Die 11-B-NMR-Daten geben mit Hochfeldverschiebungen im Vergleich zu dreibindigem Bor über die veränderten Bindungsverhältnisse Auskunft¹⁾. Ebenso zeigen die Protonenresonanzen, daß am Bor die "Elektronenlücke" besetzt ist¹²⁶⁾. Es war nun naheliegend, mittels 11-B- und 14-N-Kernresonanzmessungen mehr Informationen über die Bindung zwischen Donor und Akzeptor zu erlangen, d. h. Informationen über die Stärke der Donor-Akzeptor-Bindung, den Einfluß sterischer Faktoren etc.. Im Rahmen dieser Arbeit beschränken wir uns auf Addukte des Typs $R_3B-NR'_3$; aus der Fülle der möglichen Kombinationen kann nur eine kleine Auswahl für eine erste Untersuchung in Betracht kommen.

b) Auswahlkriterien für Donoren und Akzeptoren

Für die 14-N-Resonanz in Hochauflösung benötigt man aus experimentellen Gründen Flüssigkeiten oder gut lösliche Substanzen. Das gab den Ausschlag, von Seiten des Akzeptors hauptsächlich Addukte von Bortrialkylen und BH_3 herzustellen. Hinzu kommt, daß bei diesen Akzeptoren die Interpretation der NMR-Daten einfacher sein dürfte als etwa für Bortrihalogenid-Addukte, wo man ja einen beträchtlichen Einfluß des Halogens auf δ_{11-B}

und möglicherweise auch auf δ^{14-N} erwarten muß.

Schwieriger war die Auswahl geeigneter Donoren. Grundsätzlich boten sich Verbindungen mit sp^3 - oder sp^2 -hybridisiertem Stickstoff an. sp -hybridisierter Stickstoff, wie er beispielsweise in Acetonitril vorliegt, kam nicht in Frage, da mit Bortrialkylen keine Adduktbildung erfolgt.

Donoren mit weitgehend sp^3 -hybridisiertem Stickstoff stehen in Form der Amine in großer Vielfalt zur Verfügung. Unter ihnen wurde eine geeignet scheinende repräsentative Auswahl getroffen.

Heteroaromaten, die mindestens ein Stickstoffatom enthalten, dessen freies Elektronenpaar nicht zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems benötigt wird, eignen sich als Donoren mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff. Dabei ist zwischen Azinen (6-Ring-Heteroaromaten) und Azolen (5-Ring-Heteroaromaten) zu unterscheiden. Zusätzlich wurde als Donor noch Lysidin (2-Methyl- Δ^2 -imidazolin) ausgewählt, und zwar als Vertreter eines nichtaromatischen Heterocyclus mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff.

c) Addukte von Donoren, die sp^3 -hybridisierten Stickstoff enthalten

Die 11-B- und 14-N-NMR-Daten für die dargestellten und untersuchten Addukte sind zusammen mit Vergleichsverbindungen in Tabelle 16 (S. 112) zu finden. Dort sind auch die Differenzen Δ^{14-N} zu den Aminen und Δ^{11-B} zu den Boralkylen angegeben.

Die Einflüsse der Alkylgruppe auf δ^{14-N} von Aminen wurden bereits kurz diskutiert, für eine detaillierte qualitative Interpretation sei auf die Arbeit von Lichter und Roberts⁴³⁾ verwiesen.

Gehen Amine in Ammoniumsalze über, so erfolgt immer eine Tieffeldverschiebung im Vergleich zum Amin⁴⁷⁾. Diese kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erklärt werden. Einmal ließe sie sich mit einer Verminderung von σ_d infolge der Abnahme der Ladungsdichte am Stickstoff begründen⁴⁷⁾. Zum anderen kann man aber die Tieffeldverschiebung zumindest teilweise auf eine Zunahme von σ_p zurückführen⁴⁷⁾. Man sollte eigentlich annehmen, daß die Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares in einer σ -Bindung in Ammoniumsalzen zu einer Erhöhung von ΔE führen müßte und daher eine Hochfeldverschiebung von δ^{14-N} zur Folge haben sollte. Dieser Hochfeldverschiebung entgegen wirkt die Abnahme

Tabelle 16 : $\int^{14}\text{N}$ - und $\int^{11}\text{B}$ -Daten von Amin-boranen und Ammonium-Salzen.

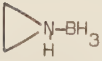
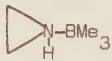
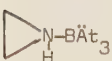
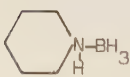
Verbindung	$\int^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{B}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}$ (ppm)	Lsgm
1) Amin-borane						
$\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$	+ 370	185	+ 22,3	- 13	+ 79,4	Monoglyme
$\text{H}_3\text{N}-\text{BMe}_3$	336	159	+ 8,7 ¹⁾	- 47	+ 93,8	-
$\text{H}_3\text{N}-\text{B}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	352	465	+ 3,1	- 31	+ 89,6	-
$\text{MeH}_2\text{N}-\text{BH}_3$	367	295	+ 19,1	- 11	+ 76,2	Monoglyme
$\text{MeH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$	335	285	+ 5,5	- 43	+ 91,5	Monoglyme
$\text{MeH}_2\text{N}-\text{B}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	343	470	+ 2,2	- 35	+ 88,7	-
$\text{Me}_2\text{HN}-\text{BH}_3$	360	123	+ 13,5	- 11	+ 70,6	Monoglyme
$\text{Me}_2\text{HN}-\text{BMe}_3$	344	217	+ 4,3	- 27	+ 90,3	-
$\text{Me}_2\text{HN}-\text{B}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	356	-	+ 1,2	- 15	+ 87,7	-
$\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$	340	100	+ 8,1 ¹⁾	- 25	+ 65,2	CH_2Cl_2
$\text{Me}_3\text{N}-\text{BMe}_3$	345	155	- 0,1 ¹⁾	- 20	+ 85,9	CH_2Cl_2
$\text{Me}_3\text{N}-\text{B}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$	345 ^{4B)}	-	- 4,3	- 20	+ 82,2	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$
	377	220	+ 15,8	- 9	+ 75,9	Monoglyme
	357	200	+ 6,1	- 29	+ 92,1	-
	359	425	+ 2,6	- 27	+ 89,1	-
	332	199	+ 14,7	- 11	+ 71,8	CH_2Cl_2

Tabelle 16 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{-B}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{-N}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
$\text{Ät}_3\text{N-BH}_3$	+ 335	212	+ 13,4 ¹⁾	+ 12	+ 70,5	-
$\text{ÄtH}_2\text{N-BMe}_3$	322	260	+ 4,1	- 30	+ 90,1	-
$\text{iPrNH}_2\text{-BMe}_3$	294	273	+ 5,0	- 46	+ 91,0	-
$\text{tBuNH}_2\text{-BMe}_3$	286	180	+ 1,8	- 31	+ 87,8	-

2) Ammoniumsalze (gesättigte Lösung der Chloride in konz. HCl)

Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\Delta^{14}\text{-N}$ (ppm)
NH_4^+	+ 354,5 ⁴⁷⁾	5	- 28,5
MeNH_3^+	351 ⁴⁷⁾	30	- 27
Me_2NH_2^+	348 ⁴⁷⁾	40	- 23
Me_3NH^+	334 ⁴⁷⁾	30	- 31
Me_4N^+	333,5 ⁴⁷⁾	6,5	- 31,5
ÄtNH_3^+	336 ⁴⁷⁾	40	- 16
$\text{Ät}_2\text{NH}_2^+$	320 ⁴⁷⁾	50	- 16
$\text{Ät}_3\text{NH}^+$	314 ⁴⁷⁾	50	- 9
$\text{Ät}_4\text{N}^+$	311 ⁴⁷⁾	10	- 12
iPrNH_3^+	329		- 11
$\text{iPr}_2\text{NH}_2^+$	305		- 3
tBuNH_3^+	314 ⁴⁷⁾	60	+ 3

von σ_d , ebenso die Änderung des Orbitalradius. Mit einer qualitativen Betrachtung kann man naturgemäß nicht sicher sagen, welche Faktoren dominieren werden.

Die σ_{14-N} -Werte zeigen, daß bei stabilen Addukten nur geringe Verschiebungsdifferenzen auftreten; dies kann als Folge der genannten gegenläufigen Einflüsse angesehen werden. Daß es sich hierbei nicht um spezifische Effekte des Akzeptors handelt, erkennt man an den weitgehend gleichen σ_{14-N} der Aminborane und der Ammoniumsalze. Allerdings gilt dies nur in erster Näherung, denn σ_{14-N} weist bei den Aminboranen im Gegensatz zu den Ammoniumsalzen keinen regelmäßigen Gang auf. So erfolgt etwa im $\text{Ät}_3\text{N}-\text{BH}_3$ sogar eine Hochfeldverschiebung gegenüber Triäthylamin. Sterische Effekte sind für die σ_{14-N} -Daten offensichtlich nicht ausschlaggebend.

Ein Effekt in dieser Richtung kann man eventuell aus den σ_{11-B} -Werten der Bortrimethyl-Addukte von NH_3 , NH_2Me , NMe_2H und NMe_3 ablesen, denn die Tieffeldverschiebung, die mit steigender Methylierung desamins zu beobachten ist, deutet auf eine zunehmende sterische Hinderung hin. Irregulär ist jedoch der Gang der σ_{11-B} -Werte für die BH_3 -Addukte derselben Amine. Es ist unwahrscheinlich, daß hierfür sterische Faktoren verantwortlich sind, wie man an anderen Verbindungen, in denen eine viel stärkere sterische Beanspruchung vorliegt, nachweisen kann (vgl. C.V.d., 1., S. 114).

Der Grund für die Hochfeldverschiebung von σ_{11-B} bei der Adduktbildung ist sicherlich in einer Zunahme von σ_d zu suchen. Damit verbunden müßte auch eine Abnahme von σ_p sein, da ΔE größer werden sollte.

d) Addukte von Donoren, die sp^2 -hybridisierten Stickstoff enthalten

1. 6-Ring-Heteroaromaten

Witanowski et al. stellten fest, daß in erster Näherung eine lineare Beziehung zwischen der π -Elektronendichte am Stickstoff und der chemischen Verschiebung σ_{14-N} von Heterocyclen besteht³¹⁾³²⁾¹²⁷⁾ (vgl. auch 128)). Die von ihnen durchgeführten Messungen an Azinen³¹⁾¹²⁷⁾ und Azolen³²⁾ bestätigen in nahezu allen Fällen die eigenen σ_{14-N} -Werte. MO-Berechnungen erleichterten die Zuordnung von Signalen und die Inter-

pretation der chemischen Verschiebung. Witanowski et al. konnten etwa nachweisen, daß nicht der energetisch tiefst liegende Elektronenübergang für ΔE in σ_p bestimmend ist, sondern eine durchschnittliche elektronische Anregungsenergie³¹⁾. Andere Autoren fanden zwischen dem energieärmsten Elektronenübergang in Nitrosoverbindungen und σ_{14-N} eine lineare Beziehung¹²⁹⁾. Die Überlegungen von Witanowski et al. führten zu dem Schluß, daß in Heterocyclen σ_{14-N} hauptsächlich von σ_p beeinflusst wird³¹⁾³²⁾¹²⁷⁾, was andere Autoren bereits früher postulierten, jedoch nicht mit ausreichenden Meßdaten untermauern konnten²⁹⁾³⁰⁾¹³⁰⁾.

Die im Rahmen der vorliegenden Untersuchung erhaltenen Kernresonanzdaten für 6-Ring-Heteroaromaten, ihren BH_3 - bzw. BR_3 -Addukten und Salzen enthält Tabelle 17 (S. 116). Für die Addukte und Salze sind auch die Verschiebungsdifferenzen Δ_{14-N} und Δ_{11-B} zu den Heterocyclen bzw. BR_3 angegeben. Primär fällt bei den Daten der Tabelle 17 (S. 116) auf, daß bei der Addukt- und noch mehr bei der Salzbildung beträchtliche Hochfeldverschiebungen der 14-N-Signale erfolgen. Dies stützt die Vorstellung über den großen Einfluß von σ_p auf σ_{14-N} von Heteroaromaten. Mit der Übernahme positiver Ladung sollte die Resonanz der Stickstoffkerne infolge Abnahme von σ_d zu tiefem Feld verschoben werden. Die Tatsache, daß das Gegenteil zutrifft, beweist erstens, daß das freie Elektronenpaar einen großen Beitrag zu σ_p liefert und zweitens, daß σ_p größer ist als σ_d .

Aus Tabelle 17 (S. 116) folgt auch, daß die Hochfeldverschiebung von σ_{14-N} in den Addukten nicht annähernd von derselben Größenordnung ist, wie sie für die Salze beobachtet wird. Die koordinative BN-Bindung wirkt sich demnach noch merklich auf σ_p aus. Je fester die BN-Bindung in diesen Addukten, um so geringer müßte ihr Beitrag zu σ_p werden. Die Folge wäre dann eine größere Hochfeldverschiebung von σ_{14-N} im Vergleich zum Heteroaromaten bei steigender Lewis-Azidität des Akzeptors. Daher wurde im Falle des Pyridins noch BBr_3 als Akzeptor eingesetzt, um diese Folgerung weiter zu belegen. Aus den σ_{14-N} -Werten (siehe Tabelle 17, 2), S. 117) läßt sich nun in der Tat die erwartete Akzeptorreihenfolge ablesen:



Tabelle 17 : $\int_{14-N}$ - und $\int_{11-B}$ -Kernresonanzdaten von 6-Ring-Heteroaromaten, ihren Boran-Addukten und Salzen

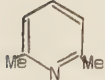
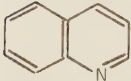
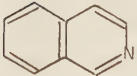
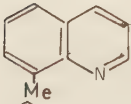
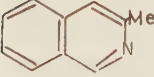
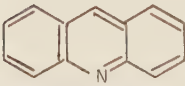
Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$\nu_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
1) 6-Ring-Heteroaromaten			
	+ 39 + 42 ³¹⁾	190 220	Ät ₂ O DMF
	+ 62 + 60 ⁴⁶⁾ + 68 ³¹⁾	120 260	Ät ₂ O - Nitromethan
	+ 54	232	Ät ₂ O
	+ 72 + 72 ³¹⁾	700 650	Ät ₂ O Nitromethan
	+ 68 ³¹⁾	680	Nitromethan
	+ 67	832	-
	+ 70	-	CH ₂ Cl ₂
	+ 92 + 94 ³¹⁾	865 820	C ₆ H ₆ CH ₂ Br ₂

Tabelle 17 - Fortsetzung

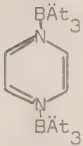
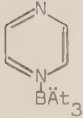
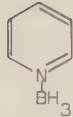
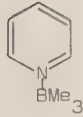
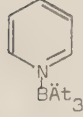
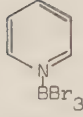
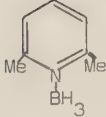
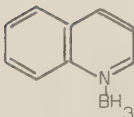
Verbindung	$\int^{14}\text{N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11}\text{B}$ (ppm)	$\Delta^{14}\text{N}$ (ppm)	$\Delta^{11}\text{B}$ (ppm)	Lsgm
2) Boran-Addukte						
	+ 80	-	- 7,6	+ 41	+ 78,9	CH ₂ Cl ₂
	-	-	- 4,3	-	+ 82,2	CH ₂ Cl ₂
	136	321	+11,8	+ 74	+ 68,9	-
	108	324	0,0	+ 44	+ 86,0	CH ₂ Cl ₂
	108	750	- 2,2	+ 44	+ 84,3	Ät ₂ O
	148	150	+ 7,2	+ 86	+ 44,6	Toluol
	142	145	+17,8	+ 88	+ 74,9	CH ₂ Cl ₂
	135	360	+12,9	+ 63	+ 70,0	CH ₂ Cl ₂

Tabelle 17 - Fortsetzung

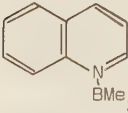
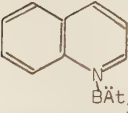
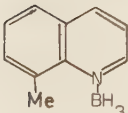
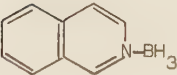
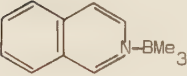
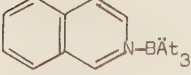
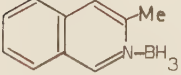
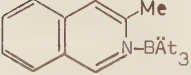
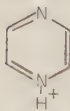
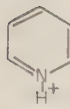
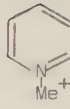
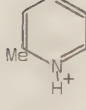
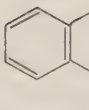
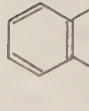
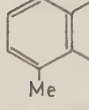
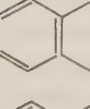
Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int_{11-B}$ (ppm)	Δ_{14-N} (ppm)	Δ_{11-B} (ppm)	Lsgm
	+ 90	360	- 12,3	+ 18	+ 73,7	CH ₂ Cl ₂
	89	607	- 16,5	+ 17	+ 70,0	Ät ₂ O
	154	-	+ 8,8	+ 87	+ 65,9	CH ₂ Cl ₂
	150	900	+ 11,5	+ 82	+ 68,6	CH ₂ Cl ₂
	108	570	+ 4,0	+ 40	+ 90,0	CH ₂ Cl ₂
	109	690	- 2,1	+ 41	+ 84,4	Ät ₂ O
	148	-	+ 11,6	+ 78	+ 68,7	CH ₂ Cl ₂
	81	-	- 16,5	+ 11	+ 70,0	CH ₂ Cl ₂

Tabelle 17 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{14-N}$ (ppm)	Lsgm
3) Salze der 6-Ring-Heteroaromaten				
	+ 94	-	+ 55	H ₂ O/HCl
	180 ⁴⁶⁾		+118	H ₂ O/HCl
	177	28	+115	H ₂ O
	179	168	+125	H ₂ O/HCl
	185 ⁵²⁾	50	+113	H ₂ O/HCl
	185	252	+113	H ₂ O
	195	228	+128	H ₂ O/HCl
	188 ⁵²⁾	55	+120	H ₂ O/HCl
	180	760	+110	H ₂ O/HCl

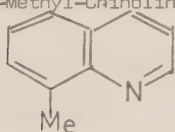
Sterische Effekte bei der Adduktbildung sind der Inhalt zahlreicher Untersuchungen¹²⁶⁾¹³¹⁾. Kernresonanzmessungen wurden zur Klärung der Verhältnisse vergleichsweise selten angewendet. So wurden ^{14}N - und ^{11}B -Resonanzen von Bortrihalogenid-Addukten mit Nitrobenzol gemessen, um etwas über die Lewis-Azidität zu erfahren¹³²⁾. Hierüber gaben nur die $\int^{11}\text{B}$ -Daten Auskunft. Andere Untersuchungen an Addukten des Pyridins mit BH_3 und Phenylboran, bzw. von substituierten Pyridinen, weisen auf die Nützlichkeit von $\int^{11}\text{B}$ zur Bestimmung relativer Donorstärken hin¹³³⁾. In dieser Arbeit wird darauf hin gewiesen, daß die Adduktbildung zwischen BH_3 und Lutidin (2.6-Dimethylpyridin) sterisch nicht gehindert ist, was wir auf Grund der $\int^{11}\text{B}$ - und $\int^{14}\text{N}$ -Daten bestätigen können. Obschon in derselben Arbeit¹³³⁾ $\int^{14}\text{N}$ -Werte für einige Boran-Addukte angegeben werden, wurde kein Versuch gemacht, sie etwa mit den ^{11}B -Daten zu korrelieren, oder in eine Systematik einzuordnen. Es ergibt sich auch keine gute Übereinstimmung mit unseren $\int^{14}\text{N}$ -Werten.

Sterische Hinderungen bei der Adduktbildung zwischen 6-Ring-Heteroaromaten und Boranen sollten wenige bei BH_3 als bei BR_3 eine Rolle spielen. Sie müßten sich in einer Schwächung der BN-Bindung äußern und damit Einfluß auf $\int^{11}\text{B}$ und $\int^{14}\text{N}$ nehmen. Im Grenzfall wird die Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem unbesetzten p_z -Orbital des Bors gleich null sein. Dieser Fall wurde bei folgenden Paaren festgestellt: Bortrialkyle/Acridin; Bortrialkyle/8-Methyl-chinolin; Bortrialkyle/Lutidin. Die Struktur der Heteroaromaten hindert auf Grund stärkerer nichtbindender Wechselwirkungen den Aufbau einer BN-Bindung. Dementsprechend nähert sich $\Delta^{11}\text{B}$ dem Wert null.

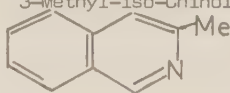
Das Folgende bestätigt den Zusammenhang zwischen Stärke der BN-Bindung und chemischer Verschiebung. Unter der Annahme, daß im Pyridin und im Isochinolin vergleichbare sterische Verhältnisse vorliegen, müßten etwa gleich stabile Bortrimethyl- und Bortriäthyl-Addukte resultieren. Die gemessenen Δ -Werte liegen, wie Tabelle 17, 2) (S.117) zeigt, im Erwartungsbereich und sind kommensurabel. Im Gegensatz dazu müßte die Adduktbildung bei Chinolin aus sterischen Gründen erschwert sein.

Man findet nun tatsächlich sowohl für δ_{14-N} als auch für δ_{11-B} eine deutlich geringere Hochfeldverschiebung. Die Adduktbildung wird schließlich völlig unterbunden, wenn im Chinolin in 8-Stellung eine Methyl-Gruppe steht. Im Gegensatz zum 8-Methyl-Chinolin-Trimethylboran ist jedoch 8-Methyl-Chinolin-Boran stabil. Andererseits gelang es aber, vom 3-Methyl-iso-chinolin das Bortriäthyl-Addukt zu erhalten. Dessen NMR-Daten weisen jedoch auf eine beträchtliche Lockerung der BN-Bindung hin, da die benachbarte Methyl-Gruppe eine optimale Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff verhindert. Das entsprechende Bortrimethyl-Addukt ist thermisch instabil, d. h. bei der Me β -temperatur (30°C) ist der Me $_3$ B-Partialdruck schon sehr groß, so daß es bei Raumtemperatur nicht NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

8-Methyl-Chinolin:



3-Methyl-iso-Chinolin:



Vergleicht man δ_{11-B} von Bortrimethyl- und Bortriäthyl-Addukten miteinander, so liegt δ_{11-B} für die Bortriäthyl-Addukte immer bei tieferem Feld. Dies kann an einer schwächeren BN-Bindung oder aber einfach an dem Substituenteneinfluß der Äthylgruppe selbst liegen, da ja auch $B\ddot{A}t_4^-$ um -4,5 ppm bei tieferem Feld liegt als BMe_4^- .

In den Abbildungen 15 a) bis f) (S. 122, 123, 124) werden die so eben diskutierten Verhältnisse illustriert. Insbesondere soll dadurch nochmals die Parallelität in den Aussagen von δ_{11-B} und δ_{14-N} deutlich gemacht werden. Auch die Mittelstellung der Addukte zwischen den Heteroaromaten bzw. BR_3 und den Salzen wird sichtbar.

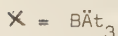
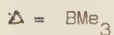
2. 5-Ring-Heteroaromaten

Auch für Azole haben Witanowski et al. eine lineare Abhängigkeit zwischen der π -Elektronendichte am Stickstoff und δ_{14-N} aufgezeigt³²⁾. Auch die Berechnungen zeigen, daß die π -Elektronendichte des in den Heterocyclen vorliegenden Stickstoffs vom Typ A) (siehe S. 125 oben)

Legende zu den Abbildungen 15 a)b)c)d)e)f) :

Änderung von $\int_{14-N}$ einiger Azine bei der Adduktbildung mit Boranen BR_3 ($R = H, Me, \ddot{A}t$) und bei der Quarternisierung des Stickstoffs mit HCl , bzw. Methyljodid.

Änderung von $\int_{11-B}$ einiger Borane BR_3 ($R = H, Me, \ddot{A}t$) bei der Formation von Addukten und bei der Bildung von Salzen $M^{\oplus}BR_4^{\ominus}$.



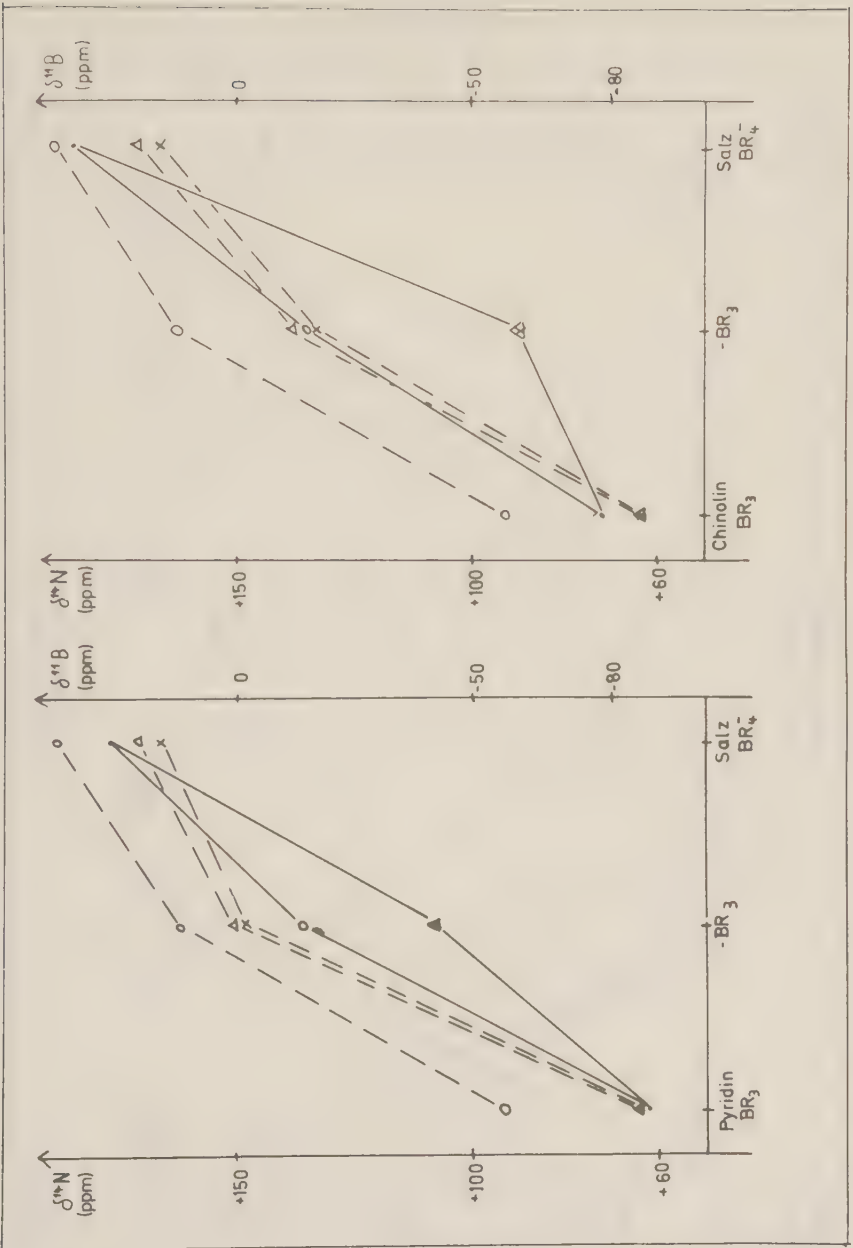


Abbildung 15 a) b)

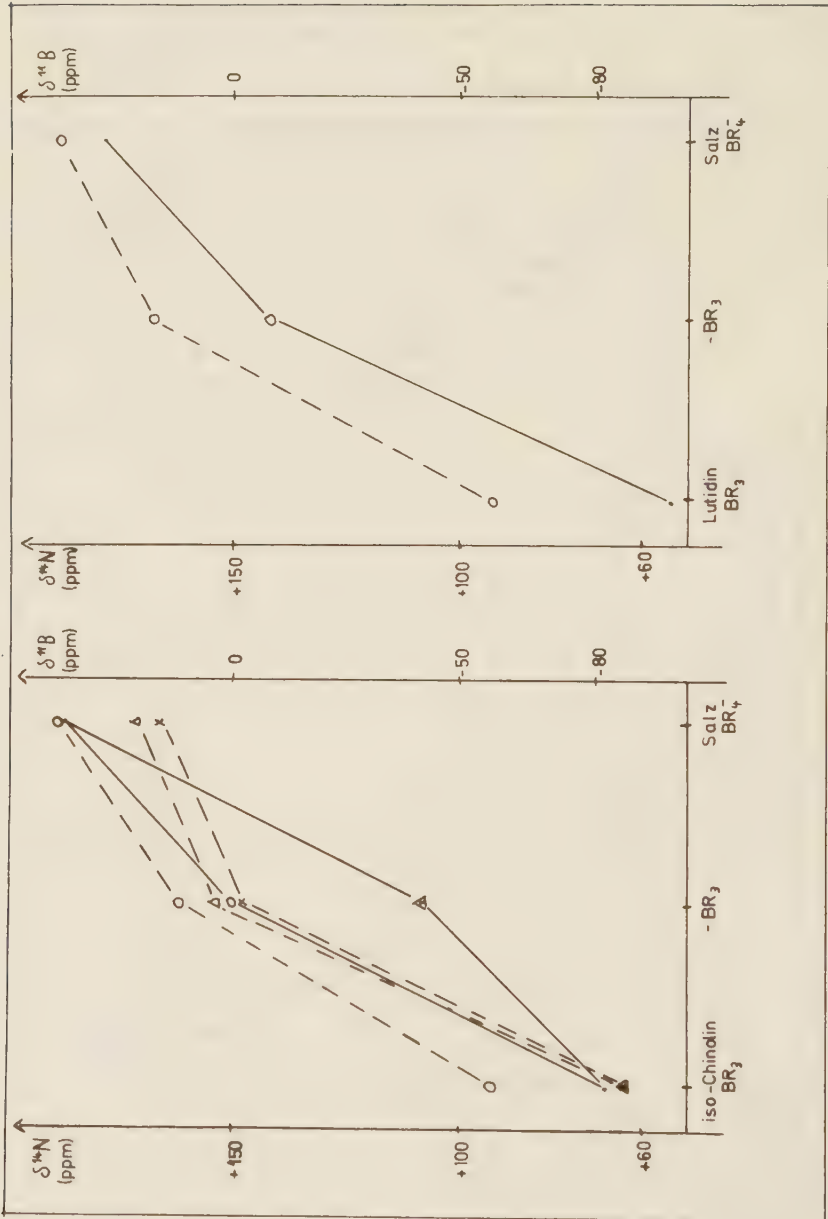


Abbildung 15 c) d)

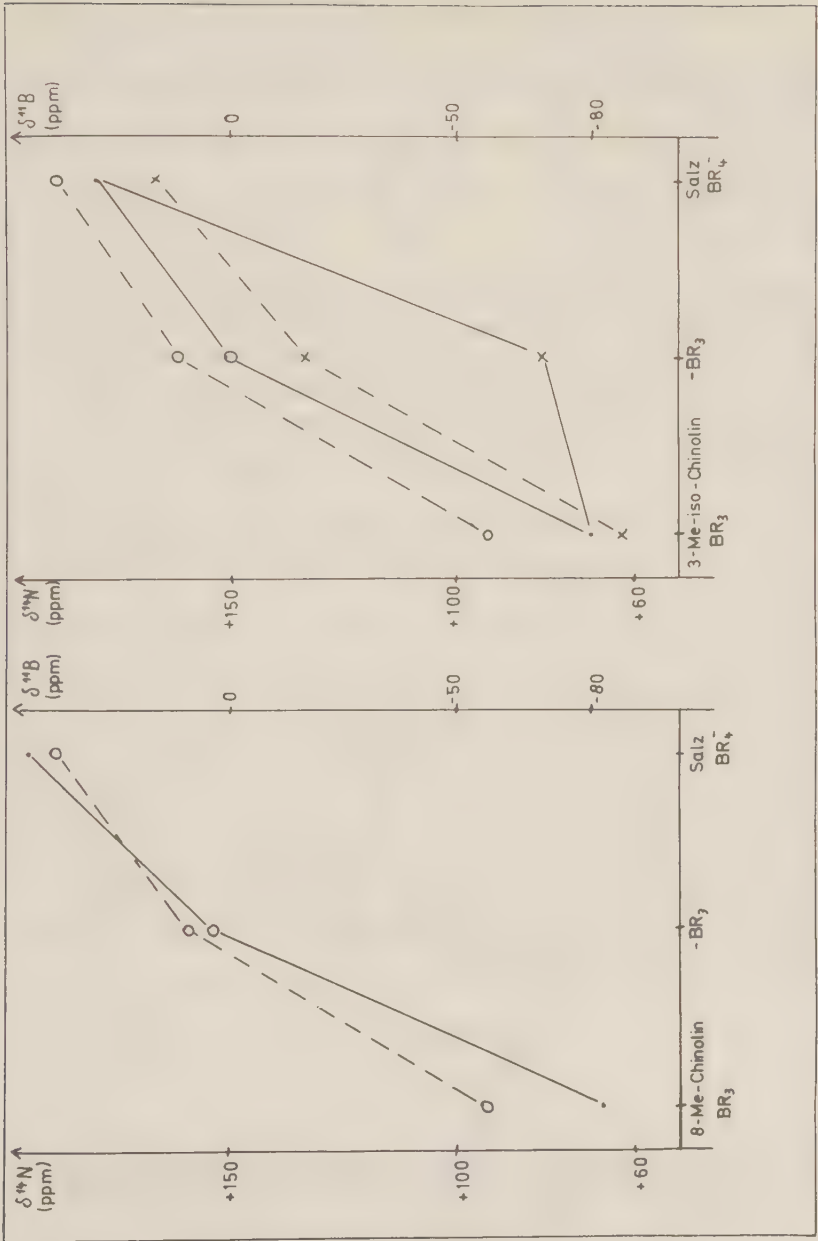


Abbildung 15 e) f)

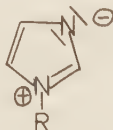
größer als in B) ist, weshalb δ_{14-N} für A) bei höherem Feld liegt als für B).



Die Bestimmung von δ_{14-N} in verschiedenen Heteroaromaten führt zum gleichen Ergebnis. Im Pyrrol liegt die Gruppierung A) vor (δ_{14-N} : +234 ppm); im N-Methyl-imidazol befinden sich die Strukturelemente A) und B) nebeneinander. Man beobachtet zwei $14-N$ -Resonanzsignale im Verhältnis 1 : 1 bei +215 ppm (A) und bei +115 ppm (B) (siehe Abbildung 16 a), S. 126). Damit sind die beiden Erwartungsbereiche festgelegt.

In Tabelle 18 (S. 127) befinden sich die δ_{14-N} -Werte für Azole, die δ_{14-N} - und δ_{11-B} -Werte ihrer Boran-Addukte, sowie die δ_{14-N} -Werte der Salze.

Betrachtet man die $14-N$ -Resonanz von Imidazolen bei Änderung des Substituenten R am Stickstoff vom Typ A), so sieht man, daß nicht nur die Abschirmung des unmittelbar benachbarten Stickstoffs, sondern auch die des Stickstoffs B) beeinflusst wird. Für das Imidazol selbst findet man auf Grund starker $N \cdots H \cdots N$ -Brückenbindungen nur ein breites $14-N$ -Resonanzsignal, das als Mittelwert angesehen werden muß. Mit zunehmendem +I-Effekt der Substituenten R wird der Stickstoff vom Typ A) schlechter abgeschirmt, während die $14-N$ -Resonanz des Stickstoffs B) zu hohem Feld verschoben wird. Für $R = SiMe_3$ wird nur noch ein einziges Signal beobachtet. Wir erklären diese Verschiebungen mit der steigenden Beteiligung der folgenden Grenzstruktur:



Wenn die Stickstoffe, wie im Pyrazol, benachbart sind, oder drei, bzw. vier Stickstoffe den Azolring aufbauen, oder wenn andere Heteroatome

Abbildung 16 a)

^{14}N -NMR-Spektrum von N-Methylimidazol



$$\int ^{14}\text{N}(\text{a}) + 215 \text{ ppm}; h_{1/2} = 159 \text{ Hz}$$

$$\int ^{14}\text{N}(\text{b}) + 115 \text{ ppm}; h_{1/2} = 389 \text{ Hz}$$

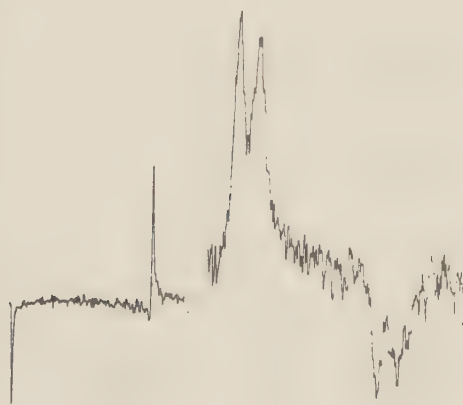
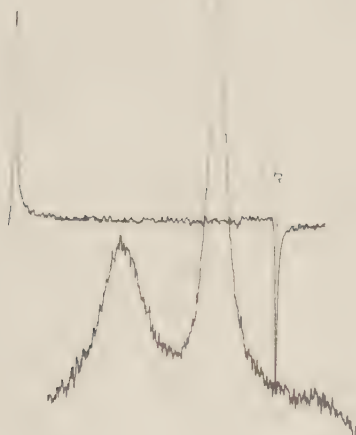
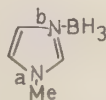


Abbildung 16 b)

^{14}N -NMR-Spektrum von



$$\int ^{14}\text{N}(\text{a}) + 214 \text{ ppm}; h_{1/2} = 260 \text{ Hz}$$

$$\int ^{14}\text{N}(\text{b}) + 173 \text{ ppm}; h_{1/2} = 172 \text{ Hz}$$

Tabelle 18 : $\int^{14}\text{-N}$ und $\int^{11}\text{-B}$ -Werte von Azolen (5-Ring-Hetero-
aromaten), ihren Boran-Addukten und ihren Salzen

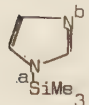
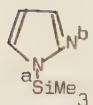
Verbindung	$\int^{14}\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
1) Azole			
	+ 176 171 ³²⁾ 170 171 ³²⁾	605 1200 473 600	THF Dioxan MeOH MeOH
	215 (a) 115 (b) 221 (a) ³²⁾ 123 (b) ³²⁾ 218 (a) ³²⁾ 116 (b) ³²⁾	159 389 150 325 125 300	- - CCl ₄
	216 (a) 117 (b)	270 670	-
	197 (a) 125 (b)	212 600	-
	164 (a) 164 (b)	600 600	-
	140 129 135 ³²⁾ 133 ³²⁾	883 705 730 670	ÄtOH THF Dioxan MeOH
	178 (a) ³²⁾ 68 (b) ³²⁾ 178 (a) ³²⁾ 78 (b) ³²⁾	142 325 186 385	CCl ₄ MeOH/CCl ₄
	158 (a) 55 (b)	160 535	-

Tabelle 18 - Fortsetzung

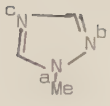
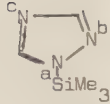
Verbindung	δ^{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Lsgm
	+ 126	465	THF
	125	705	H ₂ O
	134 ³²⁾	540	Dioxan
	136 ³²⁾	940	MeOH
	170 (a) ³²⁾	160	-
	126 (b) ³²⁾	450	
	126 (c) ³²⁾	450	
	170 (a) ³²⁾	170	MeOH
	130 (b) ³²⁾	550	
	130 (c) ³²⁾	550	
	147 (a)	-	-
	101 (b)	-	
	101 (c)	-	
	124 ³²⁾	106	CCl ₄
	- 2 ³²⁾	220	-
	- 4 ³²⁾	290	DMF
	+ 6 ³²⁾	335	MeOH
	56 ³²⁾	150	-
	68 ³²⁾	240	MeOH
	80 ³²⁾	108	-
	85 ³²⁾	135	MeOH
	80 ¹¹⁷⁾	150	Aceton

Tabelle 18 - Fortsetzung

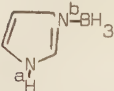
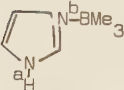
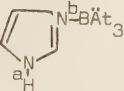
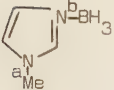
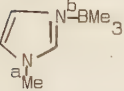
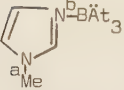
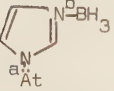
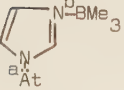
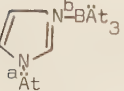
Verbindung	δ_{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	δ_{11-B} (ppm)	Δ_{14-N} (ppm)	Δ_{11-B} (ppm)	Lsgm
2) Boran-Addukte						
	+ 205 - (b)	-	+ 19,2	-	+ 76,3	CH ₂ Cl ₂
	207 (a) 164 (b)	237 -	+ 6,0	-	+ 92,0	CH ₂ Cl ₂
	190 (a) 144 (b)	-	+ 2,1	-	+ 88,6	CH ₂ Cl ₂
	214 (a) 173 (b)	260 172	+ 18,8	- 1 + 58	+ 75,9	CH ₂ Cl ₂
	217 (a) 149 (b)	-	+ 5,2	+ 2 + 34	+ 91,2	CH ₂ Cl ₂
	202 (a) 150 (b)	-	+ 3,2	- 13 + 35	+ 89,7	CH ₂ Cl ₂
	192 (a) 176 (b)	-	+ 18,8	- 5 + 51	+ 75,9	CH ₂ Cl ₂
	192 (a) 132 (b)	160 -	+ 5,9	- 5 + 7	+ 91,9	CH ₂ Cl ₂
	193 (a) - (b)	-	+ 1,2	- 4 -	+ 87,7	-

Tabelle 18 - Fortsetzung

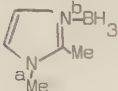
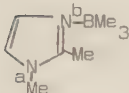
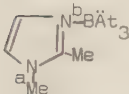
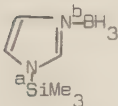
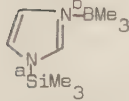
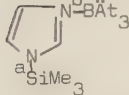
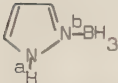
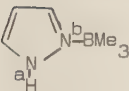
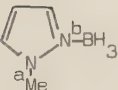
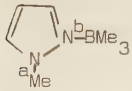
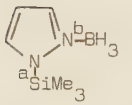
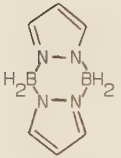
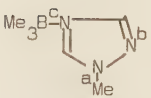
Verbindung	$\int_{14-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int_{11-B}$ (ppm)	Δ_{14-N} (ppm)	Δ_{11-B} (ppm)	Lsgm
	+ 204 (a) 173 (b)	- -	+ 19,7	- 12 + 56	+ 76,8	CH ₂ Cl ₂
	216 (a) 135 (b)	- -	+ 5,2	0 + 18	+ 91,6	CH ₂ Cl ₂
	198 (a) 149 (b)	- -	+ 4,6	- 18 + 32	+ 91,1	CH ₂ Cl ₂
	171 (a) 201 (b)	- -	+ 19,6	+ 7 + 37	+ 76,7	CH ₂ Cl ₂
	142 (a) 193 (b)	- -	+ 5,6	- 22 + 29	+ 91,6	CH ₂ Cl ₂
	151 (a) 189 (b)	- -	+ 2,7	- 13 + 25	+ 89,2	Ät ₂ O
	153 (a) 120 (b)	- -	+ 18,4	- -	+ 75,5	CH ₂ Cl ₂
	152 (a) 86 (b)	- -	+ 3,6	- -	+ 89,6	CH ₂ Cl ₂
	169 (a) 141 (b)	320 320	+ 19,6	- 9 + 73	+ 76,7	THF

Tabelle 18 - Fortsetzung

Verbindung	δ^{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int^{11-B}$ (ppm)	Δ^{14-N} (ppm)	Δ^{11-B} (ppm)	Lsgm
	+ 162 (a) 82 (b)	- -	+ 1,5	- 16 + 14	+ 87,5	-
	135 (a) 135 (b)	525 525	+ 17,4	- 23 + 80	+ 74,5	CH ₂ Cl ₂
	109	566	+ 8,7	-	-	CH ₂ Cl ₂
	160 (a) 68 (b) 134 (c)	- - -	+ 4,8	- 10 - -	+ 90,8	CH ₂ Cl ₂
	132	181	+ 15,4	+ 52	+ 72,5	CH ₂ Cl ₂
	96	182	- 1,3	+ 16	+ 84,7	-

3) Salze der 5-Ring-Heteroaromaten

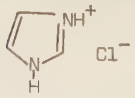
Verbindung	δ^{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	Δ^{14-N} (ppm)	Lsgm
	+ 205	164	-	H ₂ O/HCl

Tabelle 16 = Fortsetzung

Verbindung	δ_{14-N} (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\delta_{11-B} \Delta_{14-N}$ (ppm)	Lsgm	Lsgm
	+384 ¹⁶	570 387	- 46,3 ⁶⁶ 1 (a) - 101 (b)	CH ₂ Cl ₂	
	271 ₁₉₉	280 230	- 43,5 - 17 (a) - 82 (b)	CH ₂ Cl ₂	H ₂ O
	322 ₁₈₇	795 340	- 31,2 - 10 (a) - 62 (b)	CH ₂ Cl ₂	
	-	-	- 34,6 ¹⁾	-	
	176 (a)	-	+ 10	CH ₂ Cl ₂	
	212 (b)	311	- 43,6 ¹⁾ 48	-	
	292	-	-	-	
	295 ¹⁾	-	- 38,4 ¹⁾	C ₆ H ₆	THF
	187	702	-	H ₂ O/HCl	
	170	- 520	- 30,5 ¹⁾ 8 (a) - 102 (b)	H ₂ O	
	330 ⁴⁸⁾	725	- 36,6 ¹⁾	C ₆ H ₆	
	314 ⁴⁸⁾	550 178	- 34,5 ¹⁾	C ₆ H ₆	H ₂ O/HCl
	145	-	-	-	
	283 ⁴⁸⁾	472 600	- 52,9 ¹⁾	C ₆ H ₆	D ₂ O
	196	-	-	-	
	171	164	+ 91	D ₂ O	

Legende zu den Abbildungen 17 a)b)c)d)e)f) :

Änderung von $\int_{14-N}$ einiger Azole bei der Adduktbildung mit Boranen BR_3 ($R = H, Me, \ddot{A}t$) und bei der Quarternisierung eines Stickstoffs mit HCl oder Methyljodid.

Die Änderung von $\int_{11-B}$ bei der Formation von Addukten einiger Borane BR_3 ($R = H, Me, \ddot{A}t$) und bei der Bildung von Salzen $M^{\oplus} BR_4^{\ominus}$.

$\bigcirc = BH_3$ ————— = $\int_{14-N}$

$\triangle = BMe_3$ ----- = $\int_{11-B}$

$\star = B\ddot{A}t_3$

Die Stickstoffe vom Typ a) und b) sind in den Diagrammen entsprechend bezeichnet.

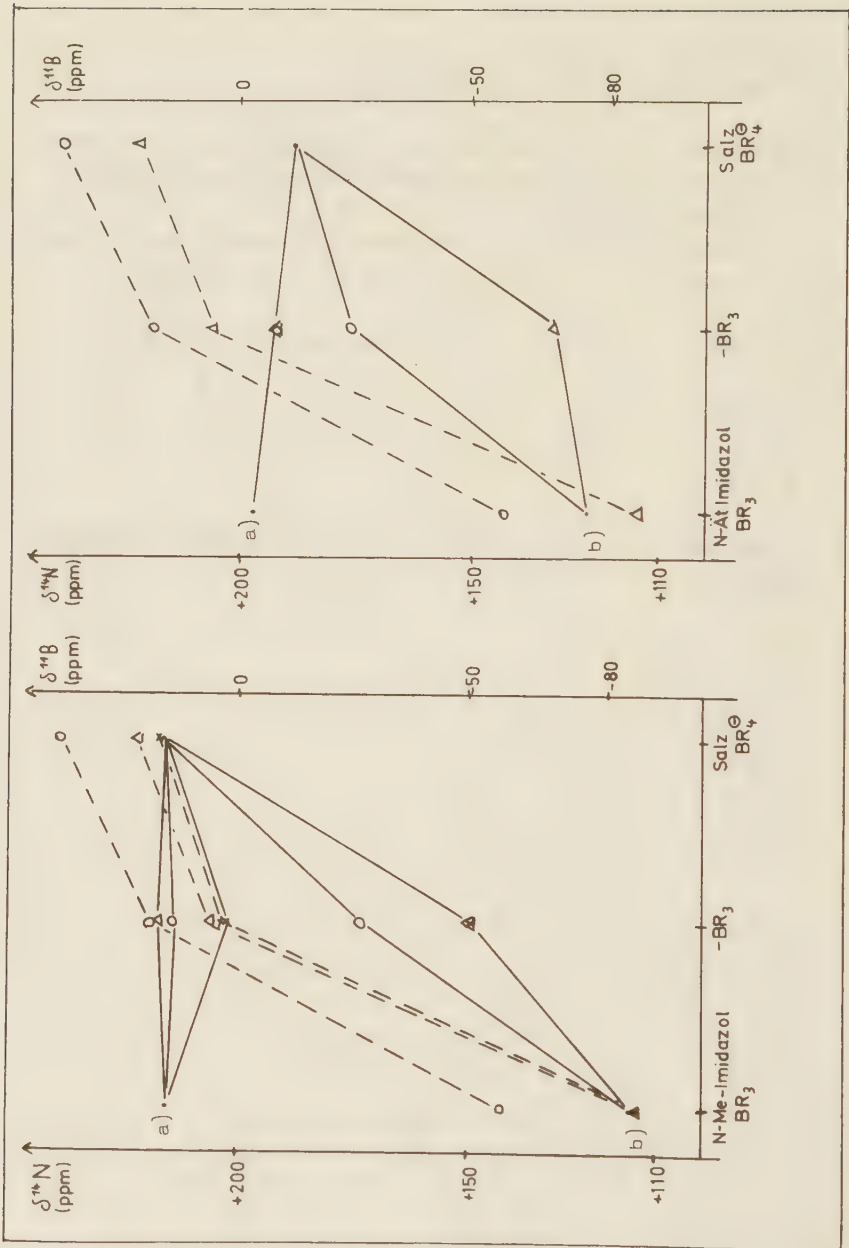


Abbildung 17 a) b)

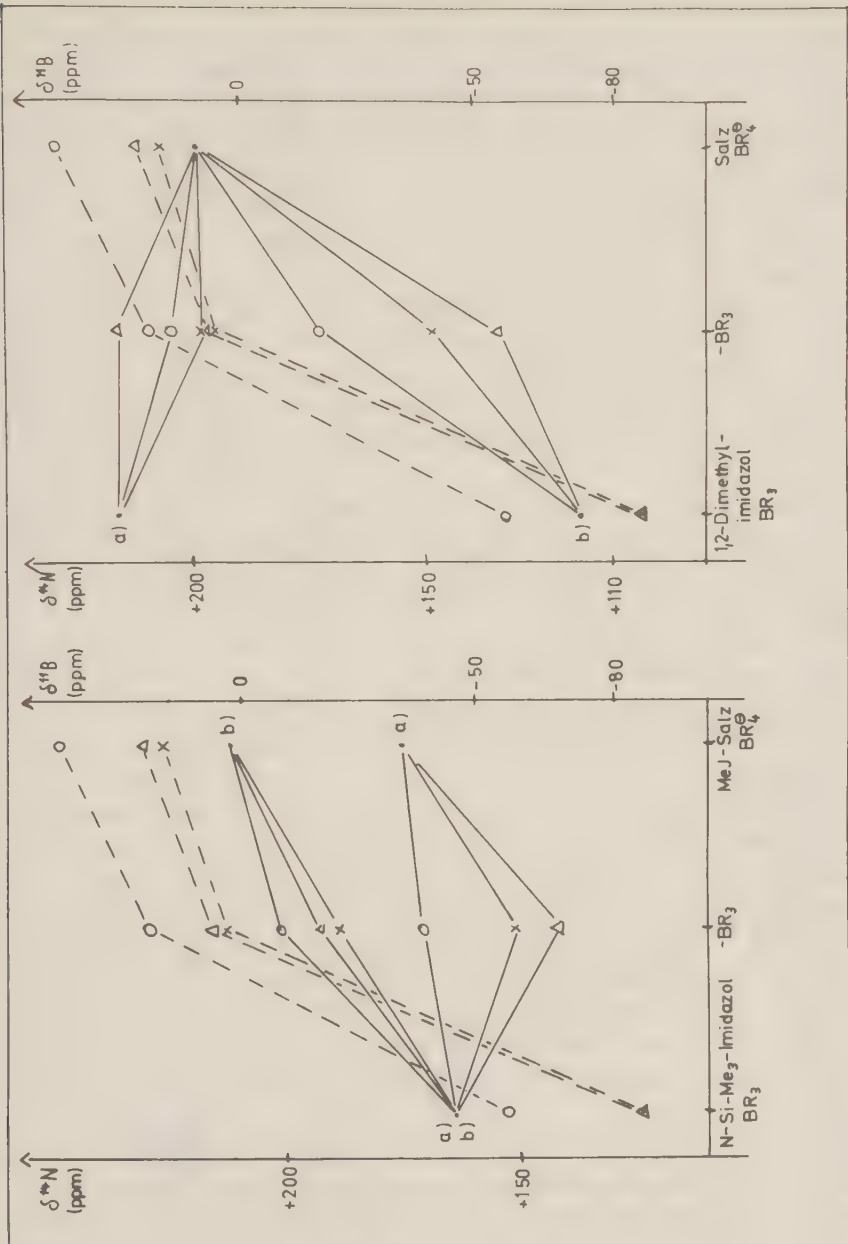


Abbildung 17 c) d)

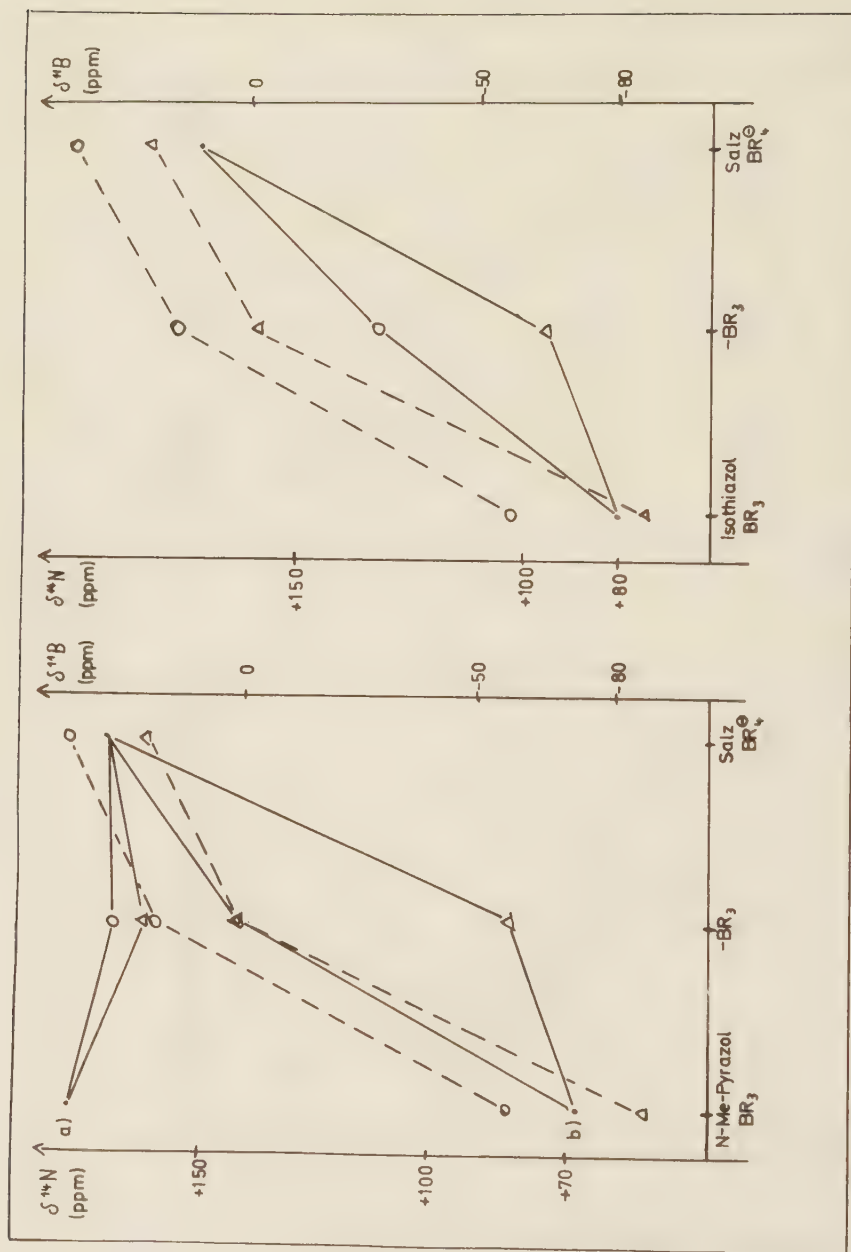


Abbildung 17 e) f)

bungen und die Streuung von $\delta^{14}\text{-N}$ des Stickstoffs A) ist hier am größten verglichen mit anderen Imidazolen.

Anzumerken ist an dieser Stelle noch die Stabilität der BH_3 -Addukte von Imidazol und Pyrazol, die sich im Gegensatz zu Literaturangaben ohne Schwierigkeiten einige Zeit bei Raumtemperatur halten lassen¹²¹⁾. Nach Arbeiten von Trofimenko et al. sollte man erwarten, daß sie unter H_2 -Entwicklung schnell polymerisieren¹³⁴⁾, bzw. Pyrazabole bilden¹³⁵⁾. Ebenso soll hier das N-Trimethylsilyl-pyrazol- BH_3 -Addukt erwähnt werden, das beim Erhitzen Trimethylsilan abzuspalten vermag und auf diese Weise in das bereits beschriebene Pyrazabol¹³⁵⁾ überführt werden kann. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht geklärt. Möglicherweise lassen sich auf diesem Weg Pyrazabole herstellen, die Halogen am Bor tragen.

Nach Lage der 11-B-Resonanzen des BH_3 - und des BMe_3 -Adduktes hat der Stickstoff im Isothiazol schlechte Donoreigenschaften. $\delta^{11}\text{-B}$ liegt für das BH_3 -Addukt zwischen den Werten für die entsprechenden Azin- und Azol-Addukte, während $\delta^{11}\text{-B}$ für das Bortrimethyl-Addukt im Bereich der Azin- BMe_3 liegt. Es ist naheliegend, hierfür den Schwefel verantwortlich zu machen. Um seinen Einfluß genau festzulegen, bedarf es weiterer Untersuchungen. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist aber, daß die Komplexe des Isothiazols mit Übergangsmetallcarbonylen in allen Fällen, $(\text{OC})_5\text{Cr}$, $(\text{OC})_5\text{Mo}$, $(\text{OC})_5\text{W}$, zu einer größeren Hochfeldverschiebung von $\delta^{14}\text{-N}$ führen¹¹⁷⁾ als in seinem BH_3 -Addukt. Da die Metall-Stickstoff-Bindung sicherlich nicht fester als die BN-Bindung ist, kann man einen Anisotropieeffekt des Metalls für die weitergehende Hochfeldverschiebung diskutieren. Ein derartiger Effekt wird etwa auch bei den Übergangsmetall-Amin-Komplexen angenommen⁵⁵⁾¹³⁸⁾¹⁵⁰⁾, denn anstelle einer analog zu den Addukten und Salzen zu erwartenden Tieffeldverschiebung fand man eine Hochfeldverschiebung.

Von großem Interesse bezüglich der 14-N-Resonanz waren die N-protonierten oder N-methylierten Azole, deren Daten in Tabelle 18, 3) (S. 131) stehen.

Die Darstellung von Imidazol-, Pyrazol- und Triazol-Anionen gelingt ebenso leicht wie die der entsprechenden Kationen. Über die 14-N-Kernresonanz des N-Pyrrolyl-Anions haben wir bereits berichtet (vgl. C.IV.f, S. 93).

Von den oben genannten Anionen gelang es nur vom Pyrazolyl-Anion ein 14-N-NMR-Signal zu erhalten. Das 14-N-NMR-Spektrum zeigt nur ein einziges Signal bei +111 ppm. Danach sind beide Stickstoffatome äquivalent. Die negative Ladung des Anions ist somit zwischen den beiden Stickstoffen gleichberechtigt delokalisiert:



Auch die Kationen der genannten Heteroaromaten können die positive Ladung vollständig delokalisieren. Bei gleichen Substituenten an den Stickstoffen wird daher nur ein 14-N-NMR-Signal beobachtet. Im Falle des Methyljodid-Addukts von N-Trimethylsilyl-imidazol sind jedoch zwei 14-N-Signale erkennbar, die man auf Grund der verschiedenen Gruppierungen erwarten kann. Die Hochfeldverschiebungen Δ 14-N sind in Analogie zu den 6-Ring-Heteroaromaten größer als in den Addukten (siehe Abbildung 13 a) - e), S. 134 - 136).



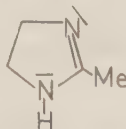
Offene Fragen bleiben bei den Salzen des Triazols. Für das Triazol selbst werden in salzsaure Lösung zwei Signale beobachtet, ungefähr im Flächenverhältnis von 2 : 1. Das Signal bei höherem Feld ist im Vergleich zu dem bei tiefem Feld ziemlich breit. Eine Zuordnungshilfe versprach die Vermessung des Methyljodid-Addukts von 1-Methyl-1.2.4-triazol. Dessen 14-N-NMR-Spektrum läßt jedoch nur ein einziges breites Signal erkennen, weshalb die Frage der Zuordnung vorerst ungeklärt bleibt.

Für das Methyljodid-Addukt des Isothiazols kann man die folgenden Grenzstrukturen schreiben:



Die 14-N-Resonanz gibt keine Auskunft, welche Grenzstruktur stärker beteiligt ist, da sich die Resonanzlage im Erwartungsbereich für beide Strukturen befindet.

3. Lysidin-Derivate, -Addukte



Das Lysidin oder 2-Methyl- Δ^2 -imidazolin kann als cyclisches Amidin aufgefaßt werden. In der 14-N-Resonanz sind die beiden N-Atome äquivalent. Beobachtet wird nur ein einziges breites Signal bei +232 ppm. Es liegt damit bei deutlich höherem Feld als in vergleichbaren Heteroaromaten. Wasserstoffbrückenbindungen oder schneller Austausch von Wasserstoffen zwischen den beiden Stickstoffen sind für die Äquivalenz verantwortlich zu machen. Um getrennte Signale für die beiden an sich nicht äquivalenten Stickstoffatome zu erhalten, muß man den Wasserstoff am Stickstoff durch eine Gruppe ersetzen, die keine Austauschreaktionen eingeht.

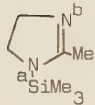
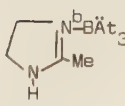
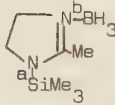
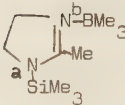
Mehrere Versuche zur Darstellung von N-Methyl-Lysidin verliefen erfolglos¹²¹⁾. Es gelang jedoch, das N-Trimethylsilyl-Lysidin herzustellen, das die erwarteten beiden 14-N-Signale zeigt. Kernresonanzspektroskopische Daten von Lysidin und seinen Derivaten sowie den Addukten sind in Tabelle 19 (S. 140) enthalten.

Die 14-N-Daten von N-Trimethylsilyl-lysidin belegen eine ziemlich starke Beteiligung der folgenden Grenzstruktur B):



Sie erklärt die bei vergleichsweise tiefem Feld liegende Resonanz vom Stickstoff a) (siehe C.IV.c, S. 78) und das bei hohem Feld erscheinende Resonanzsignal des Stickstoffs vom Typ b). Bemerkenswert ist hier noch, daß σ_{14-N} von Stickstoff b) praktisch identisch ist mit σ_{14-N} von Stickstoff b) des N-Trimethylsilyl-imidazols, für das die Beteiligung einer analogen Grenzstruktur diskutiert wurde (siehe C.V.d)², S. 125).

Tabelle 19 : $\int 14\text{-N}$ - und $\int 11\text{-B}$ -Werte von Lysidin-Derivaten und ihren Boran-Addukten

Verbindung	$\int 14\text{-N}$ (ppm)	$h_{1/2}$ (Hz)	$\int 11\text{-B}$ (ppm)	$\Delta 14\text{-N}$ (ppm)	$\Delta 11\text{-B}$ (ppm)	Lsgm
	+ 232	712	-	-	-	CH_2Cl_2
	309 (a) 165 (b)	- -	-	-	-	-
	212 (a)	-	+ 2,7	-	+ 89,2	CH_2Cl_2
	273 (a) 211 (b)	- -	+ 21,9	- 36 + 46	+ 78,0	CH_2Cl_2
	255 (a) 198 (b)	- -	+ 6,6	- 54 + 33	+ 92,6	CH_2Cl_2

Für die Boran-Addukte des Lysidins kann man Verhältnisse wie bei den 5-Ring-Heteroaromaten erwarten. Jedoch konnte bei Raumtemperatur kein stabiles BH_3 -Addukt erhalten werden. Das Bortriäthyl-Addukt ergab nur ein sehr breites 14-N-Resonanzsignal, dafür aber einen akzeptablen $\delta_{11-\text{B}}$ -Wert, der im selben Bereich wie bei den 5-Ring-Heteroaromaten- BR_3 -Addukten liegt.

Bei der Umsetzung von BH_3 in THF mit N-Trimethylsilyl-lysidin konnte ein überraschend stabiles BH_3 -Addukt isoliert werden. Demnach erfolgte keine Hydroborierung der CN-Doppelbindung, was auf eine gute Resonanzstabilisierung des Systems hindeutet. $\delta_{11-\text{B}}$ des Addukts liegt mit +21,9 ppm bei höherem Feld als bei den BH_3 -Addukten der anderen untersuchten Heterocyclen und belegt damit eine beachtliche σ -Donorfähigkeit dieses Stickstoffs. Die Δ 14-N-Daten des BH_3 -Addukts zeigen die erwartete Hochfeldverschiebung für den Stickstoff b) und eine Tieffeldverschiebung für den Stickstoff a). Für das analoge Bortrimethyl-Addukt gilt ähnliches. Wiederum liegt $\delta_{11-\text{B}}$ bei vergleichsweise hohem Feld. Die Hochfeldverschiebung Δ 14-N des Stickstoffs vom Typ b) ist kleiner als im BH_3 -Addukt, während die Tieffeldverschiebung für den Stickstoff a) größer ist. Auch hier kann man aus den vorhandenen Daten, ebenso wie bei den 5-Ring-Heteroaromaten, noch keine Begründung für diese Schwankungen von $\delta_{14-\text{N}}$ des Stickstoffs vom Typ a) geben.

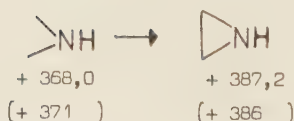
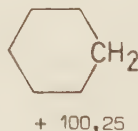
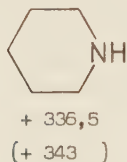
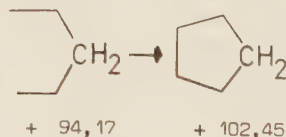
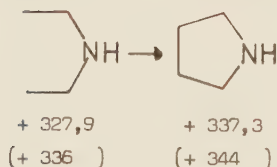
Die Salze des Lysidins sind Amidiniumsalze und ein Vergleich mit den Daten der Tabelle 4, 5) (S. 37) belegt dies überzeugend.

C.VI. Zur Vorhersage von δ_{14-N} für Amine, ihren Addukten und Salzen

Eine Betrachtung der vorhandenen Möglichkeiten zur Berechnung von chemischen Verschiebungen zeigt, daß der Weg über die Ramsey-Formel unter Zuhilfenahme des Terms σ_p mehr von theoretischem Wert ist, zur Erklärung von großen Unterschieden in chemischen Verschiebungen. Eine mehr empirische Behandlung unter Berücksichtigung von Struktur-faktoren³⁹⁾⁴⁰⁾, sowie die Anwendung von paarweise additiven Parametern⁴²⁾ erscheinen besser geeignet zu Vorhersagen über chemische Verschiebungen in kleinen Bereichen.

Roberts und Lichter⁴³⁾ fanden für δ_{15-N} von Aminen eine lineare Beziehung zu δ_{13-C} von Alkanen, wenn die NH_2 -Gruppe durch eine Methylgruppe und die NH -Gruppe durch eine Methylengruppe ersetzt wird. Dies bestätigte die Vermutung, daß für δ_{15-N} und für δ_{13-C} gleiche Struktur-faktoren zur chemischen Verschiebung beitragen. Unter dieser Voraussetzung durchgeführte Berechnungen - in Analogie zu den Alkanen³⁹⁾⁴⁰⁾ - ergaben gute Übereinstimmung mit den Meßwerten. Sehr gut sichtbar ist der gleichsinnige Einfluß der Struktur auf die chemische Verschiebung, wenn man wie nachstehend aufgeführt δ_{15-N} und δ_{13-C} von offenkettigen- und Ringsystemen vergleicht⁴³⁾:

(in Klammern sind die δ_{14-N} -Werte angeführt)



Sicherlich lassen sich die Vorstellungen über Struktureinflüsse auf die chemische Verschiebung auch auf σ_{14-N} übertragen. Eine detaillierte Berechnung von σ_{14-N} nach diesem Verfahren dürfte jedoch wegen der ungenaueren Bestimmung von σ_{14-N} (im Vergleich zu σ_{15-N} und σ_{13-C}) nicht sehr sinnvoll sein, da man von Daten ausgehen würde, die mit einem relativ großen Fehler behaftet sind.

Vergleicht man σ_{13-C} von Alkanen mit σ_{14-N} isoelektronischer und isosterer Ammoniumsalze, so findet man näherungsweise eine lineare Beziehung zwischen den chemischen Verschiebungen beider Kerne, wie aus Abbildung 18 (S. 144) ersichtlich ist.

Die σ_{14-N} -Daten von Ammoniumsalzen zeigen einen weiteren Trend: Wird das freie Elektronenpaar von Aminen durch Protonierung in eine NH-Bindung überführt, so beobachtet man eine stetig abnehmende Tieffeldverschiebung mit steigendem +I-Effekt des Restes R. Abbildung 19 (S. 144) verdeutlicht diese Verhältnisse. Die verwendeten Δ_{14-N} -Werte sind, soweit möglich, das Mittel aus mehreren Δ_{14-N} -Werten. Erklärbar wäre dieser Trend über den Hyperkonjugationseffekt, wobei mit zunehmender Verzweigung des Restes R die Delokalisierungsmöglichkeit der positiven Ladung am Stickstoff verbessert würde. Die Übernahme einer positiven Ladung, der man neben Änderungen von Bindungswinkeln und -Abständen einen großen Anteil an den Verschiebungsdifferenzen zuschreiben kann, tritt dann in ihrer Bedeutung zurück.

Auch zwischen σ_{14-N} von Amin-Boran-Addukten und σ_{13-C} isoelektronischer und isosterer Alkane läßt sich eine annähernd lineare Beziehung finden, wie aus Abbildung 20 (S. 145) ersichtlich wird.

Die Möglichkeit, über paarweise additive Parameter zur chemischen Verschiebung σ_{14-N} von Aminen, Addukten und Ammoniumsalzen zu gelangen, ist infolge einer begrenzten Anzahl von Meßwerten von keinem allzu großem Wert. Außerdem ergibt sich keine strikt lineare Beziehung zwischen den paarweise additiven Parametern von σ_{14-N} und σ_{11-B} , sowie σ_{14-N} und σ_{13-C} , wie Abbildung 21 (S. 145) zeigt. Zwischen den paarweise additiven Parametern von σ_{11-B} und σ_{13-C} besteht allerdings eine lineare Beziehung⁵¹⁾.

Tabelle 20 (S. 146) enthält die σ_{13-C} -Daten, die zur Erstellung der Abbildungen 18 und 20 (S. 144, 145) erforderlich waren. In Tabelle 21

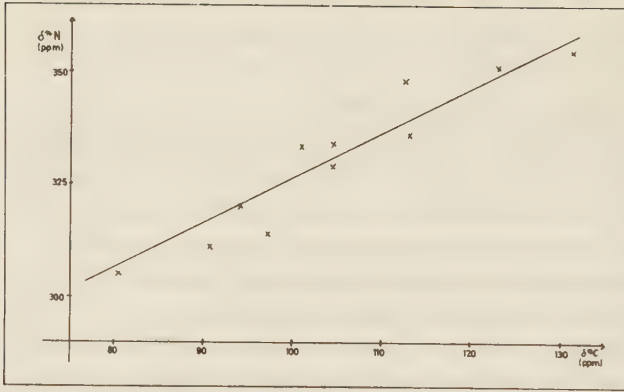


Abbildung 18) Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ von Ammoniumsalzen und isosteren und isoelektronischen Alkanen

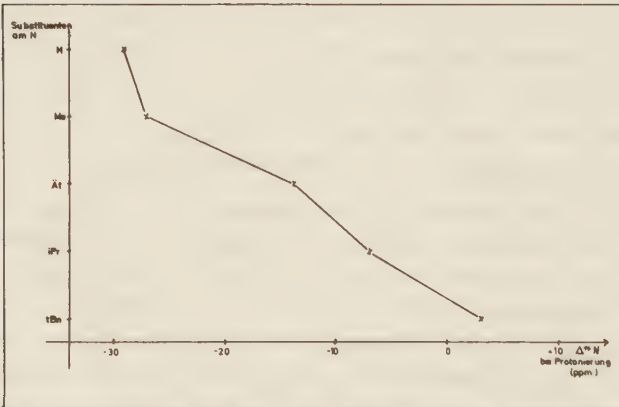


Abbildung 19) $\Delta^{14}\text{N}$ (bezogen auf das jeweilige Amin) bei der Protonierung von Aminen in Abhängigkeit des Alkylrestes R (R = H, Me, Ät, iPr, tBu) am Stickstoff

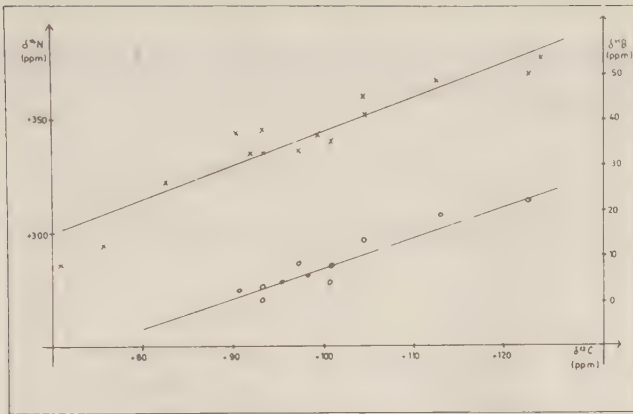


Abbildung 20) Korrelation von $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{13}\text{C}$ isosterer und isoelektronischer Amin-Borane und Alkane, sowie Korrelation von $\delta^{11}\text{B}$ und $\delta^{13}\text{C}$ vergleichbarer Amin-Borane und Alkane ($x = \delta^{14}\text{N}/\delta^{13}\text{C}$; $o = \delta^{11}\text{B}/\delta^{13}\text{C}$)

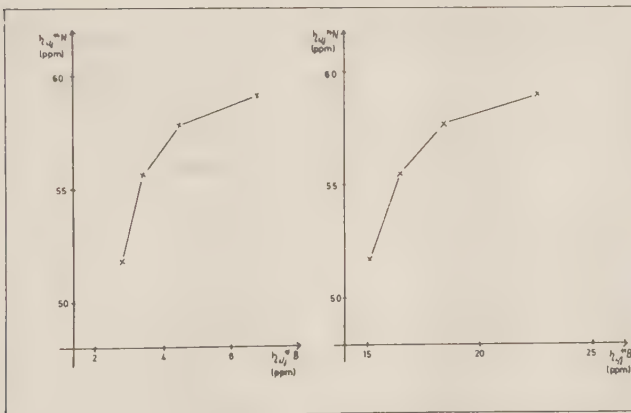
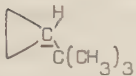
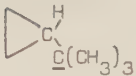


Abbildung 21) Korrelation paarweise additiver Parameter $\chi_{i/j}^{14}\text{N}$ mit $\chi_{i/j}^{11}\text{B}$ und $\chi_{i/j}^{14}\text{N}$ mit $\chi_{i/j}^{13}\text{C}$

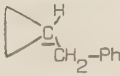
Tabelle 20 : $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von Alkananen, die mit den bereits vermessenen Ammoniumsalzen und Aminboranen isoster und isoelektronisch sind

Verbindung	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	zu vergleichen mit:
C_6H_6	0,00	-
CH_4	+ 130,80 ³⁹⁾	NH_4^+ , BH_4^-
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	122,80 ³⁹⁾	H_3NMe^+ , $\text{H}_3\text{N}-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	113,10 ³⁹⁾	$\text{H}_3\text{N}^+\text{Ät}^+$, $\text{MeH}_2\text{N}-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	112,62 ³⁹⁾	H_2NMe_2^+ , $\text{MeH}_2\text{N}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{CH}$	104,45 ³⁹⁾	HNMe_3^+ , $\text{Me}_2\text{HN}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_3$	104,41 ³⁹⁾	$\text{H}_3\text{N}^+\text{iPr}^+$, $\text{Me}_2\text{HN}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_4\text{C}$	100,82 ³⁹⁾	NMe_4^+ , BMe_4^- , $\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_3$	97,23 ³⁹⁾	$\text{H}_3\text{N}-\text{BMe}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	94,17 ³⁹⁾	$\text{H}_3\text{N}^+\text{tBu}^+$, $\text{H}_3\text{N}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{CH}$	86,76 ³⁹⁾	$\text{Me}_3\text{N}-\text{BH}_3$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_4\text{C}$	90,66 ³⁹⁾	$\text{H}_2\text{N}^+\text{Ät}_2^+$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_3$	104,73 ³⁹⁾	$\text{HN}^+\text{Ät}_3$
$(\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	93,45 ⁴⁰⁾	$\text{N}^+\text{Ät}_4^-$, $\text{B}^-\text{Ät}_4^-$, $\text{MeH}_2\text{N}-\text{B}^-\text{Ät}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	92,03 ³⁹⁾	$\text{H}_3\text{N}-\text{B}^-\text{Ät}_3$, $\text{Ät}_3\text{N}-\text{BH}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	98,26 ³⁹⁾	$\text{Ät}_3\text{N}-\text{BH}_3$, $\text{H}_3\text{N}-\text{B}^-\text{Ät}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)_3$	99,50 ³⁹⁾	$\text{MeH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	80,40 ³⁹⁾	$\text{MeH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	75,73 ³⁹⁾	$\text{MeH}_2\text{N}-\text{B}^-\text{Ät}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	106,26 ³⁹⁾	$\text{H}_2\text{N}^+\text{iPr}_2^+$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	71,06 ³⁹⁾	$\text{iPrH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	100,77 ³⁹⁾	$\text{iPrH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	82,63 ³⁹⁾	$\text{tBuH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	100,77 ³⁹⁾	$\text{tBuH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	95,55 ⁴⁰⁾	$\text{ÄtH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
		$\text{ÄtH}_2\text{N}-\text{BMe}_3$
		$\text{Me}_2\text{HN}-\text{BMe}_3$

Tabelle 20 - Fortsetzung

Verbindung	$\int^{13}\text{C}$ (ppm)	zu vergleichen mit:
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	+ 90,35 ⁴⁰⁾	$\text{Me}_2\text{HN}-\text{BMe}_3$
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	93,26 ⁴⁰⁾	$\text{Me}_3\text{N}-\text{BMe}_3$
	124,3*	
	126,0*	
	104,4*	
	100,0*	

*) Abgeschätzt aus den $\int^{13}\text{C}$ -Werten von  ($+131,75$ ppm),

 ($+115,66$ ppm),  ($+117,35$ ppm) und $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Ph}$

($+113,27$ ppm).

(S. 149) sind einige paarweise additive Parameter für $\mathcal{C}^{13-C}$, $\mathcal{C}^{11-B}$ und $\mathcal{C}^{14-N}$ zusammengestellt.

Für die paarweise additiven Parameter $\eta_{i/j}^{14-N}$ wurde das freie Elektronenpaar am Stickstoff ebenfalls als Ligand aufgefaßt und so in die Rechnungen mit einbezogen. Die $\mathcal{C}^{14-N}$ -Werte, die sich aus diesen Parametern errechnen lassen, stimmen lediglich in der Größenordnung mit den experimentellen Werten überein.

Wie bereits erwähnt, ist die Anwendung der genannten Verfahren für die ^{14}N -Resonanz auf Grund des relativ großen Fehlers bei der experimentellen Bestimmung von $\mathcal{C}^{14-N}$ nicht sonderlich zweckmäßig. Außerdem deutet die wenig ausgeprägte Linearität zwischen $\mathcal{C}^{14-N}$ einerseits und $\mathcal{C}^{11-B}$ sowie $\mathcal{C}^{13-C}$ andererseits auf den Einfluß noch unbekannter Faktoren hin, deren Ermittlung ein umfangreicheres Datenmaterial erfordert. Zweckmäßiger wird es sein, auf $\mathcal{C}^{15-N}$ zurückzugreifen. Die Fouriertransform-Technik wird in Kürze die Sammlung eines hinreichenden Datensatzes ermöglichen.

Tabelle 21 : Einige paarweise additive Parameter zu $\delta^{13}\text{-C}$, $\delta^{11}\text{-B}$,
 $\delta^{14}\text{-N}$

Parameter $\eta_{i/j}$	$\eta_{i/j}^{13\text{-C}^{51)}$ (ppm)	$\eta_{i/j}^{11\text{-B}^{51)}$ (ppm)	$\eta_{i/j}^{14\text{-N}}$ (ppm)
H/H	+ 22,53	+ 6,39	+ 59,1
Me/Me	16,45	3,42	55,6
Ät/Ät	15,11	2,77	51,8
H/Me	18,37*	4,46**	57,8
H/e***	-	-	68,6
Me/e	-	-	66,1
Ät/e	-	-	55,9

*) Ermittelt aus $\delta^{13}\text{-C}$ von $(\text{H}_3\text{C})_3\text{CH}$, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{-CH}_2$, $\text{H}_3\text{C-CH}_3$ und
 $\eta_{\text{H/H}}^{13\text{-C}}$, $\eta_{\text{Me/Me}}^{13\text{-C}}$.

**) Ermittelt aus der Beziehung⁵¹⁾: $\eta_{i/j}^{11\text{-B}} = 0,408 \eta_{i/j}^{13\text{-C}} - 3,03$.

***) e = freies Elektronenpaar am Stickstoff

D. Beschreibung der Versuche und der Meßmethodik

D.I. NMR-Messungen

a) 14-N-NMR

Die 14-N-Kernresonanzmessungen wurden mit einem Varian-HA-100-Kernresonanzspektrometer vorgenommen. Es stand ein Probenkopf zur Verfügung, der die Messung in Probenrohren von 8 mm Außendurchmesser erlaubte. Bei der Resonanzfrequenz von 7,226 MHz beträgt die Feldstärke des statischen Magnetfeldes 23490 Gauß.

Als externer Standard diente eine gesättigte Lösung von Natriumnitrat in Wasser. Die Differenz Δ 14-N zu Nitromethan, das andere Autoren oft als Standard verwenden, ist nur gering. Nach mehreren Kontrollmessungen liegt das Signal von Nitromethan um +2 ppm bei höherem Feld als Natriumnitrat.

Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Seitenbandtechnik. Das Seitenband ist vom Hauptband 2019 Hz entfernt, entsprechend 279,4 ppm. Vor der endgültigen Aufzeichnung des Spektrums wurde durch mehrmalige Aufnahme der Signale die konstante Resonanzlage überprüft.

Die Meßgenauigkeit beträgt bei Halbwertsbreiten der Signale bis zu 300 Hz ungefähr ± 2 ppm, sonst ± 5 ppm. Die Fehlergrenze für die Angabe der Halbhöhenbreiten beträgt bei 100 Hz: ± 5 Hz, zwischen 100 und 300 Hz: ± 10 Hz, zwischen 300 bis 600 Hz: ± 15 Hz, oberhalb 600 Hz: ± 50 Hz.

b) 11-B-NMR

Die 11-B-Kernresonanzmessungen wurden ebenfalls mit einem Varian-HA-100-Gerät bei einer Feldstärke von 23490 Gauß und der Resonanzfrequenz für 11-B von 32,1 MHz durchgeführt. Als externer Standard diente $\text{BF}_3 \cdot \text{Ät}_2\text{O}$. Die Auswertung erfolgte ebenfalls nach der Seitenbandtechnik: 2019 Hz = 62,75 ppm.

Der Fehler für die Angabe von $\int 11\text{-B}$ liegt meist unter $\pm 0,5$ ppm.

c) 1-H-NMR

Die Protonenresonanzspektren wurden mit einem Varian-A-60-Kernresonanzspektrometer aufgenommen. Standard für die angegebenen chemischen Verschiebungen δ 1-H ist immer internes Tetramethylsilan.

D.II. Präparative Arbeitena) Allgemeines

Alle Versuche wurden unter Feuchtigkeitsschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren getrocknet und gereinigt. Handelsübliche Verbindungen wurden, falls erforderlich, vor Verwendung oder Vermessung gereinigt. Wo sich die elementaranalytische Bestimmung bislang unbekannter Verbindungen als zu schwierig erwies, wurde die 1-H- und 11-B-NMR-Spektroskopie zur Identifizierung und Überprüfung der Reinheit herangezogen.

b) Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten Amine und Heterocyclen waren Handelspräparate. Die untersuchten Silylamine wurden aus Trimethylchlorsilan, Triäthylamin und dem entsprechenden Amin hergestellt¹⁵¹⁾. Die Sulfonamide ließen sich analog aus den Sulfochloriden gewinnen. Zur Darstellung der N-Pyrrolyl-borane wurde in den meisten Fällen N-Pyrrolyl-Kalium (aus Pyrrol und Kalium in Toluol), in einigen Fällen auch N-Pyrrolyl-Lithium (aus Pyrrol und n-Butyl-Lithium in Hexan) eingesetzt. Für die übrigen N-borylierten Heterocyclen wurden deren N-Lithiumsalze verwendet. Zinntetramethyl, das nach einer Vorschrift von W. Sundermeyer et. al. gewonnen wurde¹⁵²⁾, ergab durch Umsetzung mit Bortribromid Me_3Br_2 und Me_2BBr ¹⁵³⁾. $\text{Ät}_2\text{BCl}_2$ und $\text{Ät}_2\text{BCl}$ entstand bei der Reaktion von AlÄt_3 mit BCl_3 ¹⁵⁴⁾. Aus Zinntetraphenyl und Bortrichlorid wurden PhBCl_2 und

Ph_2BCl hergestellt¹⁵⁵⁾. Die Verbindungen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{B-Cl}$ ¹⁵⁶⁾ und $\text{R}_2\text{N-BCl}_2$ ¹⁵⁷⁾ erhielten wir durch Komproportionierung. Das 2-Chloro-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolan wurde durch Umsetzung von BCl_3 , NN'-Dimethyl-äthylendiamin und Triäthylamin hergestellt¹⁴⁷⁾¹⁵⁸⁾. Das 2-Chloro-1.3.2-dithiaborolan wurde von Herrn Dr. E. Gut zur Verfügung gestellt. Diboran (B_2H_6)¹⁵⁹⁾, Bortrimethyl¹⁶⁰⁾ und Bortriäthyl¹⁶¹⁾ wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt. $\text{MeB(NMe}_2\text{)Br}$ ¹⁶²⁾, $\text{MeB(NMe}_2\text{)}_2$ ¹⁶²⁾, $\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ ¹³⁶⁾ und $\text{B(NMe}_2\text{)}_3$ ⁵⁾ resultieren bei der Aminolyse der entsprechenden Borhalogenide, bzw. durch Komproportionierung ($\text{MeB(NMe}_2\text{)Br}$).

c) Präparate

Verbindungen, die nicht zur Verfügung standen, wurden nach bereits bekannten oder nach abgewandelten Verfahren dargestellt. Die physikalischen und analytischen Daten der dargestellten Verbindungen, soweit sie nicht bekannt sind, finden sich in Tabelle 22 (S. 153). Die Reinheitskontrolle der Lit.-bekannten Verbindungen erfolgte durch 1-H- und 11-B-NMR-Spektroskopie. In Tabelle 22 (S. 153) ist auch die Synthesemethode und die erzielte Ausbeute angegeben. Die Darstellungsmethode wird jeweils an Hand eines typischen Beispiels ausführlicher beschrieben.

Tabelle 22 : Physikalische und analytische Daten von dargestellten
Meßsubstanzen

Verbindung	Sdp $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ Fp ($^{\circ}\text{C}$)	Darst.- methode	Aus beute %	Analysen		
				C Berechnet/gefunden	H	N
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array})_3$ (139,6) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BN}_3$	67-69/22	A	41	51,66 50,25	8,60 8,42	37,25 36,47
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array})_3$ (221,1) $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BN}_3$	98-104/1	A	76	-	-	-
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array})_3$ (215,1) $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{BN}_3$	77-80/1	A	49	- -	- -	19,50 17,97
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array})_3$ (263,1) $\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{BN}_3$	122-124/1	A	62	68,47 65,79	11,46 11,33	15,97 15,35
$\text{B}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array})_3$ (269,1) $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BN}_3\text{O}_3$	(112-114)	A	53	53,50 52,86	8,94 9,07	15,57 15,66
$\text{B}(\text{NHMe})_3^{137)}$ (100,8) $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{BN}_3$	50-51/33	B	46	-	-	-
$\text{B}(\text{NHät})_3^{137)}$ (142,8) $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{BN}_3$	38-40/1	B	62	-	-	-

Tabelle 22 - Fortsetzung

Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus beute %	Analysen		
				C	H	N
Berechnet/gefunden						
$B(NHnPr)_3$ ¹³⁷⁾ (184,8) $C_9H_{24}BN_3$	58-60/1	B	69	-	-	-
$B(NHsBu)_3$ ¹³⁷⁾ (226,8) $C_{12}H_{30}BN_3$	57-60/1	B	65	-	-	-
$B(NHtBu)_3$ ¹³⁷⁾ (226,8) $C_{12}H_{30}BN_3$	45-48/1	B	83	-	-	-
$MeB(NMe_2)_2$ ¹³⁵⁾ (114,0) $C_5H_{15}BN_2$	42/36	B	80	-	-	-
$MeB(N \text{ })_2$ (176,1) $C_9H_{19}BN_2$	88-90/1	A	73	65,08 64,04	11,43 12,03	16,85 14,58
$PhB(N\ddot{A}t_2)_2$ ¹⁶³⁾ (231,8) $C_{14}H_{25}BN_2$	124-127/11	B	81	-	-	-
$PhB(NHMe)_2$ ¹³⁹⁾ (143,8) $C_8H_{13}BN_2$	60-61/1	B	78	-	-	-
$MeB(NH\ddot{A}t)_2$ ⁵⁹⁾ (113,8) $C_5H_{15}BN_2$	43/30	A	88	-	-	-

Tabelle 22 - Fortsetzung

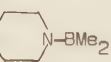
Verbindung	Sdp °C/Torr	Darst.- methode	Aus beute %	Analysen		
	Fp (°C)			C	H	N
	Berechnet/gefunden					
$\text{Me}_2\text{B-NMe}_2$ ¹³⁶⁾ (85,0) $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BN}$	65/720	B ₁	70	-	-	-
$\text{Me}_2\text{B-N}$  (111,0) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BN}$	51-53/52	C	81	64,78 64,35	12,61 12,84	12,61 12,03
$\text{Me}_2\text{B-N}$  (109,0) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{BN}$	45/35	C	55	66,05 69,85	11,05 12,33	12,83 12,08
$\text{Me}_2\text{B-N}$  (136,9) $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BN}$	53-56/20	C	46	70,00 68,96	13,12 12,47	10,22 8,69
$\text{Me}_2\text{B-N}$  (124,9) $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{BN}$	62-64/30	C	91	-	-	-
$\text{Me}_2\text{B-N}$  N-Me (140,0) $\text{C}_7\text{H}_{17}\text{BN}_2$	54-56/12	C	72	59,80 59,09	12,22 12,07	20,00 19,47
$\text{Me}_2\text{B-N}$  N-BMe ₂ (58-60) (165,7) $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_2$		C	33	57,80 56,02	12,08 11,96	16,85 16,66

Tabelle 22 - Fortsetzung

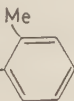
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C	H	N
Berechnet/gefunden						
Me ₂ B-NiPr ₂ (141,0) C ₈ H ₂₀ ^{BN}	67-70/70	C	82	68,10 68,41	14,17 14,57	9,95 9,80
Ph ₂ B-Nät ₂ ¹⁴⁰⁾ (236,8) C ₁₆ H ₂₀ ^{BN}	116-120/1	B	58	-	-	-
Me ₂ B-NHtBu ⁴⁹⁾ (112,8) C ₆ H ₁₆ ^{BN}	40-41/180	B ₁	48	63,15 63,45	14,00 12,75	12,20 10,55
Me ₂ B-NHC ₆ H ₁₁ ⁵⁹⁾ (140,0) C ₈ H ₁₈ ^{BN}	54-56/12	C	80	-	-	-
Me ₂ B-NHPh ⁵⁹⁾ (132,9) C ₈ H ₁₄ ^{BN}	74-75/12	C	86	-	-	-
Me ₂ B-NH-  (146,9) C ₉ H ₁₄ ^{BN}	77-79/12	C	72	73,50 73,13	9,55 8,72	9,55 9,28
Me ₂ B-NMePh ⁵⁹⁾ (147,0) C ₉ H ₂₀ ^{BN}	67-69/12	C	88	-	-	-
Me ₂ B-NMeC ₆ H ₁₁ ⁵⁹⁾ (154,0) C ₉ H ₂₀ ^{BN}	72-73/12	C	82	-	-	-

Tabelle 22 - Fortsetzung

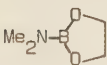
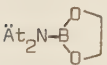
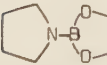
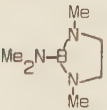
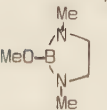
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen C H N Berechnet/gefunden		
$\text{Ät}_2\text{P-B}(\text{NMe}_2)_2$ ⁶⁷⁾ (188, 1) $\text{C}_8\text{H}_{22}\text{BN}_2\text{P}$	54-56/1	C	53	-	-	-
 ⁶⁰⁾ (114, 9) $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BNO}_2$	40/22	A ₁	60	-	-	-
 ¹⁴⁶⁾ (143, 1) $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BNO}_2$	60/20	A	68	53,00 49,63	9,76 9,52	9,76 9,62
 ¹⁴⁵⁾ (141, 1) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BNO}_2$	90-91/23	A	72	51,00 49,42	8,50 8,45	9,93 9,65
 ¹⁴⁵⁾ (141, 0) $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{BN}_3$	30/1	A ₁	79	-	-	-
 ¹⁴⁷⁾ (127, 9) $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_2\text{O}$	45/22	A ₂	86	46,82 46,69	10,17 10,50	21,88 22,19

Tabelle 22 - Fortsetzung

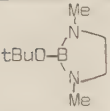
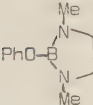
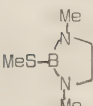
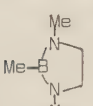
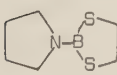
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen C H N Berechnet/gefunden		
 (170,0) C ₈ H ₁₉ BN ₂ O	80/22	A ₂	77	56,47 57,49	11,17 10,51	16,45 15,80
 (190,0) C ₁₀ H ₁₅ BN ₂ O	125/22	A ₂	81	63,18 57,74	7,89 7,62	14,74 14,47
 (143,9) C ₅ H ₁₃ BN ₂ S	93/22	D	68	41,70 48,56	10,44 9,04	19,44 19,48
 (112,0) C ₅ H ₁₃ BN ₂	75/130	B ₂	71	-	-	-
 (173,1) C ₆ H ₁₂ BN ₂ S	71-73/1	C	76	41,63 39,72	6,96 6,98	8,09 7,35
MeB(OMe)NMe ₂ (101,0) C ₄ H ₁₂ BNO	87-89/725	E	100	-	-	-

Tabelle 22 - Fortsetzung

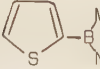
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C Berechnet/gefunden	H Berechnet/gefunden	N Berechnet/gefunden
MeB(OtBu)NMe ₂ (143,0) C ₇ H ₁₈ BNO	-	E	100	-	-	-
MeB(OPh)NMe ₂ (163,0) C ₉ H ₁₄ BNO	70-71/1	A ₃	65	66,25 65,87	8,60 8,94	8,60 8,07
MeB(SMe)NMe ₂ ¹⁴¹⁾ (117,0) C ₄ H ₁₂ BNS	39/12	E	81	-	-	-
B() ₃ (260,0) C ₁₂ H ₁₂ BS ₃	130/10 ⁻³	F	8	55,45 56,52	3,46 3,80	- -
Ät ₂ B() (166,0) C ₉ H ₁₅ BS	59-63/1	F ₂	28	65,10 64,64	9,04 9,01	-
Ät ₂ B() (148,9) C ₉ H ₁₆ BN	54-55/1	F ₁	48	72,50 72,25	10,75 11,33	9,39 8,67
Me ₂ NB()NMe ₂ (222,0) C ₁₀ H ₂₀ B ₂ N ₂ S	95/1	F ₃	22	54,08 56,18	9,01 9,74	12,61 12,31

Tabelle 22 - Fortsetzung

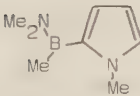
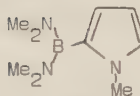
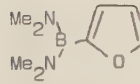
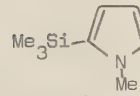
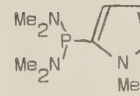
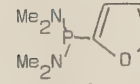
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C	H	N
				Berechnet/gefunden		
 (149,9) $C_8H_{15}BN_2$	42-43/1	F ₁	37	64,01 62,67	10,02 10,01	18,48 17,95
 (179,0) $C_9H_{18}BN_3$	51-53/1	F ₄	45	61,02 57,77	10,17 10,29	23,73 22,50
 (166,0) $C_8H_{15}BN_2O$	38-42/1	F ₄	15	57,95 56,38	9,65 9,24	16,88 16,72
 (153,1) $C_8H_{15}NSi$	79-81/12	F ₄	46	59,51 61,76	10,62 10,02	9,92 9,16
 (199,1) $C_9H_{18}N_3P$	60-65/1	F ₄	41	54,27 54,27	9,04 9,53	21,06 19,14
 (186,1) $C_8H_{15}N_2OP$	47-48/1	F ₄	48	51,55 50,17	8,06 8,58	15,02 14,67

Tabelle 22 Fortsetzung

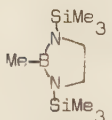
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C Berechnet/gefunden	H Berechnet/gefunden	N Berechnet/gefunden
$B(NMeSiMe_3)_3$ ¹⁴²⁾ (371, 1)	55-57/10 ⁻³	G	46	-	-	-
$C_{12}H_{36}BN_3Si_3$						
$MeB(NMeSiMe_3)_2$ ¹¹⁴⁾ (230, 1)	38-41/1	C ₁	31	-	-	-
$C_9H_{27}BN_2Si$						
 (22', 1)	52/1	C ₁	78	47,58 45,86	11,01 10,89	12,34 12,16
$C_9H_{25}BN_2Si$						
$Me_2B-NHSiMe_3$ ¹¹⁴⁾ (128, 9)	50-52/180	G	40	-	-	-
$C_5H_{16}BNSi$						
$Me_2B-NMeSiMe_3$ ¹⁴²⁾ (142, 9)	128-133/720	G	54	-	-	-
$C_6H_{18}BNSi$						
$Me_2B-NiPrSiMe_3$ (171, 0)	54-56/12	C ₁	89	56,42 57,72	12,85 12,91	8,19 7,66
$C_8H_{22}BNSi$						
$Me_2B-NsBuSiMe_3$ (185, 0)	65/12	C ₁	77	58,43 58,10	12,96 12,95	7,57 6,99
$C_9H_{24}BNSi$						
$Me_2B-NtBuSiMe_3$ (185, 0)	60/12	C ₁	71	58,43 57,89	12,96 12,51	7,57 7,42
$C_9H_{24}BNSi$						

Tabelle 22 - Fortsetzung

Verbindung	Sdp °C/Torr	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
	Fp (°C)			C	H	N
	Berechnet/gefunden					
Me ₂ B-NPhSiMe ₃ (205,0)	40-42/1	C ₁	82	64,45 63,84	9,75 9,84	6,83 6,95
C ₁₁ H ₂₀ BNSi						
Me ₂ B-N(SiMe ₃) ₂ ¹¹⁴⁾ (201,1)	67-68/15	C ₁	88	-	-	-
C ₈ H ₂₄ BNSi ₂						
Me ₂ B-NMe-SO ₂ -Me (149,0)	58-59/1	C ₂	65	32,22 33,02	8,07 9,84	9,38 9,34
C ₄ H ₁₂ BNO ₂ S						
Me ₂ B-N ^{At} -SO ₂ -Me (163,0)	59-61	C ₂	70	36,81 37,48	8,55 8,55	8,55 8,12
C ₅ H ₁₄ BNO ₂ S						
Me ₂ B-NiPr-SO ₂ -Me (177,0)	69-70/1	C ₂	62	40,62 42,16	9,05 9,01	7,91 7,75
C ₆ H ₁₆ BNO ₂ S						
Me ₂ B-NtBu-SO ₂ -Me (191,0)	60-62/1	C ₂	67	43,85 44,40	9,44 9,21	7,34 7,09
C ₇ H ₁₈ BNO ₂ S						
Me ₂ B-NMe-SO ₂ -Ph (211,1)	100-105/1	C ₂	88	51,22 52,04	6,68 6,68	6,68 6,73
C ₉ H ₁₄ BNO ₂ S						

Tabelle 22 - Fortsetzung

Verbindung	Sdp $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$ Fp ($^{\circ}\text{C}$)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C	H	N
Berechnet/gefunden						
149)						
$\text{B}(\text{N} \text{ })_3$	(208-212)	H	-	68,95	5,78	24,10
(209,1)				62,52	5,59	18,40
$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BN}_3$						
150)						
$\text{MeB}(\text{N} \text{ })_2$	67/10 ⁻²	C_3	10	68,44	7,06	17,72
(158,0)				70,79	7,43	15,14
$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{BN}_2$						
150)						
$\text{Me}_2\text{B}-\text{N} \text{ }$	42/35	I	38	67,50	9,37	13,05
(106,9)				68,40	9,37	12,52
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BN}$						
150)						
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B}-\text{N} \text{ }$	42-43/1	I	28	58,24	9,68	25,41
(164,9)				57,41	9,61	24,64
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{BN}_3$						
$\text{Me} \text{ }-\text{B}-\text{N} \text{ }$	75-76/1	I	64	58,91	8,58	25,78
(163,0)				58,39	8,21	23,97
$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BN}_3$						
$\text{ }-\text{B}-\text{N} \text{ }$	67-69/1	A_4	75	52,50	5,84	10,21
(137,0)				51,36	5,95	11,42
$\text{C}_6\text{H}_8\text{BNO}_2$						

Tabelle 22 - Fortsetzung

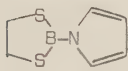
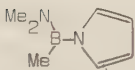
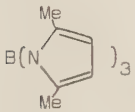
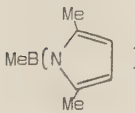
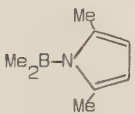
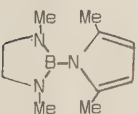
Verbindung	Sdp F _p (^o C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C	H	N
				Berechnet/gefunden		
 (169,0) C ₆ H ₈ BNS ₂	(60-63)	I	42	42,55 43,54	4,76 5,14	8,28 8,22
 (136,0) C ₇ H ₁₃ BN ₂	36/1	A ₃	26	60,09 58,28	9,55 10,08	20,60 20,90
 (293,2) C ₁₈ H ₂₄ BN ₃	110-112/10 ⁻³	J	33	73,67 68,77	8,19 8,17	14,32 14,00
 (213,0) C ₁₃ H ₁₉ BN ₂	(50-55)	C ₃	5	62,03 -	8,92 8,23	13,12 12,15
 (136,9) C ₈ H ₁₄ BN	32/1	I	21	72,20 68,77	10,53 12,42	10,53 9,23
 (191,0) C ₁₀ H ₁₈ BN ₃	77-79/1	I	44	62,87 64,11	9,43 9,91	21,95 21,01

Tabelle 22 - Fortsetzung

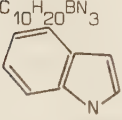
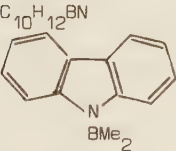
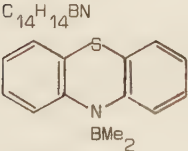
Verbindung	Sdp °C/Torr Fp (°C)	Darst.- methode	Aus- beute %	Analysen		
				C	H	N
				Berechnet/gefunden		
 $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{B-N}$ $(193,0)$	36/1	I	44	60,09 58,28	9,55 10,08	20,60 20,90
 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{BN}_3$ $(157,0)$	66-67/1	C_4	78	76,30 75,37	7,63 7,82	8,95 8,19
 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BN}$ $(207,0)$	(179-181)	C_4	55	81,20 78,75	6,82 6,20	6,82 6,73
 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BN}$ $(239,0)$	131-135/1	C_4	44	67,50 67,95	6,51 6,30	6,51 5,75
 $\text{Me}_3\text{Si-N}$ $(139,2)$	113) 143) 52/12	I	31	60,35 61,01	9,42 9,17	10,06 10,65
 $\text{Me}_3\text{Ge-N}$ $(183,8)$	113) 69/12	I	62	45,80 47,40	7,13 7,35	7,61 7,59

Tabelle 22

Fortsetzung

Verbindung	Sdp °C/Torr	Darst.-	Aus-	Analysen		
	Fp (°C)	methode	beute	C	H	N
	%					
	113) 144)					
$\text{Me}_3\text{Sn}-\text{N}$ 	42-43/1	I	68	36,60	5,71	6,09
(229,9)				35,32	5,72	6,03
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NSn}$						
	113)					
$\text{Me}_3\text{Pb}-\text{N}$ 	106-108/1	I	64	26,40	4,12	4,40
(318,4)	(38-42)			24,83	4,20	4,51
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NPb}$						
	113)					
$\text{Me}_2\text{P}-\text{N}$ 	55/12	I	78	56,70	7,92	11,02
(127,1)				53,29	7,79	11,22
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NP}$						
	113)					
$\text{Me}_2\text{P}(\text{S})-\text{N}$ 	82-85/1	I	45	45,25	6,33	8,80
(159,3)				45,49	6,43	9,02
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NPS}$						
	113)					
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{P}-\text{N}$ 	40-41/1	I	53	51,85	8,71	22,70
(185,2)				51,94	8,91	22,22
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}$						
	113)					
$(\text{Ät}_2\text{N})_2\text{P}-\text{N}$ 	82-86/1	I	58	59,68	10,06	17,39
(241,4)				59,54	10,14	17,04
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_3\text{P}$						

Tabelle 22 - Fortsetzung

Verbindung	Sdp °C/Torr	Darst.-methode	Aus-beute %	Analysen		
	Fp (°C)			C	H	N
				Berechnet/gefunden		
$\text{Me}_2\text{NP}(\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \quad \\ \diagdown \diagup \end{array})_2$	113) 95-98/1	I	5	58,00	6,82	20,30
(207,2)				58,41	6,94	19,95
$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{P}$						

Bezüglich der Darstellung von Boren-Addukten und ihren analytischen und physikalischen Konstanten wird auf die Zulassungsarbeit von R.Dietrich verwiesen¹²¹⁾.

A) Tris(pyrrolidino)-boran

Bei Raumtemperatur werden zu 8,33 g (10 ml) $B(NMe_2)_3$ (58,4 mMol) 12,5 g Pyrrolidin (0,1756 Mol) zugefügt. Die Mischung wird drei Stunden auf 120° erhitzt, bis keine merkliche Dimethylamin-Entwicklung mehr stattfindet.

Die fraktionierte Destillation lieferte 9,85 g (76,3 %) Tris-(pyrrolidino)-boran, Sdp. $98-104^\circ/1$, als klare Flüssigkeit, die später zu einer gallertartigen Masse erstarrt.

A₁) 2-Dimethylenino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-borolan¹⁴⁵⁾

10 g $B(NMe_2)_3$ (70 mMol) werden auf $100-120^\circ$ erhitzt. Dann werden sehr langsam 6,16 g N,N'-Dimethyl-äthylendiamin (70 mMol) zutropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch drei Stunden auf 130° erhitzt. Die fraktionierte Destillation ergab nach kurzem Vorlauf 7,75 g (78,5 %) 2-Dimethylamino-1,3-dimethyl-1,3-diaza-borolan als farblose, klare Flüssigkeit vom Sdp. $30^\circ/1$. (Lit.¹⁴⁵⁾ 33-34/2)

A₂) 2-Methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolan¹⁴⁷⁾

Bei Raumtemperatur gibt man unter Rühren 2,56 g 2-Methylmercapto-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolan (17,8 mMol) und 0,72 ml abs. Methanol (18 mMol) zusammen. Augenblicklich entwickelt sich Methylmercaptan. Es wird auf 50° erwärmt. Im Stickstoffstrom werden die letzten Reste Methylmercaptan abgetrieben. Die Destillation lieferte 1,86 g (86 %) 2-Methoxy-1,3-dimethyl-1,3,2-diazaborolan vom Sdp. $45^\circ/22$ als farblose, klare Flüssigkeit.

A₃) Dimethylamino-phenoxy-methyl-boran

2,28 g $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ (20 mmol) versetzt man mit 1,88 g frisch destilliertem Phenol (20 mmol). Es setzt sehr rasch Dimethylamin-Entwicklung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird 20 Minuten auf 80° erhitzt. Die Vakuumdestillation ergibt 2,12 g (65 %) Dimethylamino-phenoxy-methyl-boran vom Sdp. $70-71^\circ/1$ als wasserklare Flüssigkeit.

A₄) N-Pyrrolyl-1,3,2-dioxaborolan

2,7 g $\text{Tris}(\text{N-pyrrolyl})\text{-boran}$ (14 mmol), in 20 ml Benzol gelöst, werden zum Rückfluß erhitzt und dann mit 0,8 ml Glykol (14 mmol) in 5 ml Benzol versetzt. Nach 2 Stunden wird das Benzol und danach das Pyrrol abdestilliert. Es gingen 1,4 g (75 %) N-Pyrrolyl-1,3,2-dioxaborolan bei $67-69^\circ/1$ über.

B) $\text{Tris}(\text{äthylamino})\text{-boran}$ ¹³⁹⁾

Äthylamin wird im Überschuß bei -78° in Äther vorgelegt. 7 g Bortrichlorid (60 mmol) werden in diese Lösung einkondensiert. Dabei wird heftig gerührt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen und kocht noch eine Stunde unter Rückfluß. Dann wird vom Unlöslichen abfiltriert und der Äther abdestilliert. Die fraktionierte Destillation lieferte 5,3 g (62 %) $\text{Tris}(\text{äthylamino})\text{-boran}$ vom Sdp. $38-40^\circ/1$. (Lit. ¹³⁹⁾ $62-63^\circ/10$)

B₁) Dimethylamino-dimethyl-boran ¹³⁶⁾

Bei -78° wird Dimethylamin in Äther im Überschuß vorgelegt. Vorsichtig und langsam werden unter starkem Rühren 11,9 g Dimethyl-

borbromid (98,5 mMol) zugetropft. Die Reaktion ist sehr heftig. Nachdem sich die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird, ohne zu filtrieren, destilliert. Man erhält 5,85 g (70 %) Dimethylamino-dimethylboran vom Sdp. $65^{\circ}/720$.

B₂) 1,3,2-Trimethyl-1,3,2-diazaborolan¹⁴⁸⁾

Zu einer Mischung von 6,2 g N,N'-Dimethyl-äthylendiamin (70 mMol) und 14,15 g Triäthylamin (140,0 mMol) in 150 ml Äther werden bei -78° 13 g Methylbordiobromid (70 mMol) langsam unter starkem Rühren zugetropft. Es findet eine stark exotherme Reaktion statt. Nach dem Auftauen wird noch eine Stunde unter Rückfluß gekocht. Nun wird vom Unlöslichen abfiltriert und der Äther abdestilliert. Die fraktionierte Destillation lieferte 5,56 g (71 %) 1,3,2-Trimethyl-1,3,2-diazaborolan vom Sdp. $75^{\circ}/130$ (Lit.¹⁴⁸⁾ $12^{\circ}/738$) als farblose, klare Flüssigkeit.

C) Pyrrolidino-dimethyl-boran

Zu 3,56 g Pyrrolidin (50 mMol) werden bei Raumtemperatur 31,8 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) zugetropft. Dann wird drei Stunden unter Rückfluß gekocht bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. In die entstandene Suspension werden bei Raumtemperatur langsam 6,04 g Dimethylborbromid (50 mMol) zugetropft. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird ohne zu filtrieren fraktioniert destilliert. Man erhält 4,5 g Pyrrolidino-dimethylboran (81 %) vom Sdp. $51-53^{\circ}/52$ als klare, farblose Flüssigkeit.

C₁) Trimethylsilyl-tert.butylamino-dimethylboran

7,33 g Trimethylsilyl-tert.butyl-Amin (0,050 Mol) werden mit 32 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) versetzt und vierund-

zwanzig Stunden unter Rückfluß gekocht. Zu der nun vorliegenden Suspension tropft man langsam unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 6,06 g Dimethylborbromid (0,050 Mol). Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird ohne zu filtrieren das Hexan abdestilliert. Die fraktionierte Destillation lieferte 6,7 g (71 %) Trimethylsilyl-tert.butylamino-dimethylboran vom Sdp. $60^{\circ}/12$ als klare, farblose Flüssigkeit.

C₂) N-Methyl-methylsulfonamido-dimethylboran

Bei Raumtemperatur tropft man zu 5,5 g N-Methyl-methylsulfonamid (50 mMol) langsam 31,8 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml). Zur Vervollständigung der Lithierung wird noch zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Zur Suspension fügt man nun bei Raumtemperatur langsam unter Rühren 6,04 g Dimethylborbromid (50 mMol). Die Reaktion ist heftig. Nach Abdestillieren von Hexan liefert die Vakuumdestillation des Rückstandes 4,84 g (65,2 %) N-Methyl-methylsulfonamido-dimethylboran vom Sdp. $58-59^{\circ}/1$. Die wasserklare Flüssigkeit verfärbt sich schnell bräunlich, kann aber trotzdem monatelang unzersetzt aufbewahrt werden.

C₃) Bis(N-pyrrolyl)-methylboran

Zu 9,3 g Methylbordiobromid (50 mMol) wird bei -78° langsam die Reaktionslösung von 6,7 g frisch destillierten Pyrrol (0,1 Mol) in 50 ml abs. THF und 63,7 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) getropft. Nach dem Auftauen werden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Es wurde wenig (0,6 g, 10 %) Bis(N-pyrrolyl)-methylboran als farblose Flüssigkeit gewonnen; Sdp. $67^{\circ}/10^{-2}$.

C₄) N-Indolyl-dimethylboran

5,86 g Indol (50 mMol) werden mit 31,8 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) metalliert. Die Mischung wird 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Zur Suspension werden langsam unter ständigem Rühren 6,04 g Dimethylborbromid (50 mMol) getropft. Ohne zu filtrieren wird das Hexan abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhielt 6,14 g (78,2 %) N-Indolyl-dimethylboran vom Sdp. 66–67°/1 als farblose, klare Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren langsam bräunlich verfärbt.

D) 2-Methylmercapto-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolan

10,6 g 2-Chloro-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolan (80 mMol) werden unter Rühren zu einer Suspension von 18 g $\text{Pb}(\text{SMe})_2$ (60 mMol) in 100 ml Benzol getropft. Nach dem dreistündigen Rückflußkochen, trennt man vom Unlöslichen ab, destilliert das Benzol ab und erhält beim Sdp. 125°/22 7,8 g (68 %) 2-Methylmercapto-1.3-dimethyl-1.3.2-diazaborolan als farblose, übelriechende Flüssigkeit.

E) Dimethylamino-methylmercapto-methylboran¹⁴¹⁾

2,3 g $\text{MeB}(\text{NMe}_2)_2$ (20 mMol) und 2,4 g $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ (20 mMol) werden vermischt. Das 11-B-Kernresonanzspektrum zeigt, daß die Reaktion in wenigen Minuten quantitativ zu der gewünschten Verbindung führt. Die Fraktionierung lieferte 3,8 g (81 %) Dimethylamino-methylmercapto-methylboran vom Sdp. 39°/12 als wasserklare, übelriechende Flüssigkeit.

F) Tris(2-thienyl)-boran

12,6 g Thiphen (0,15 Mol) werden in 50 ml Äther mit 99,5 ml Butyllithium (1,57 mMol/ml) versetzt und 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die Suspension wird dann in THF aufgenommen und bei Raumtemperatur zu 6,34 ml $\text{BF}_3\text{-Ät}_2\text{O}$ getropft. Die Reaktion verläuft mäßig exotherm. Die Lösungsmittel werden abdestilliert; die Destillation des Rückstandes lieferte 1,04 g (8 %) einer gelben Flüssigkeit vom Sdp. $130^\circ/10^{-3}$, die sich als Tris(2-thienyl)-boran erwies und die später erstarrte.

F₁) 2-(N-Methyl-pyrrolyl)-diäthylboran

6,5 g N-Methylpyrrol (80 mMol) werden in 10 ml Äther gelöst, mit 51,3 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) versetzt und 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Bei -78° werden 8,35 g Diäthylborchlorid unter Rühren langsam zugetropft. Nach dem Auftauen werden die Lösungsmittel abdestilliert. Die fraktionierte Destillation des Rückstandes lieferte neben wenig Bortriäthyl 5,72 g (48 %) 2-(N-Methyl-pyrrolyl)-diäthylboran vom Sdp. $54\text{--}55^\circ/1$ als wasserklare Flüssigkeit.

F₂) 2-(5-Methyl-thienyl)-diäthylboran

4,91 g 2-Methyl-thiophen (50 mMol) werden zusammen mit 10 ml Äther und 31,8 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mMol/ml) 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Die entstandene Suspension wird in THF aufgenommen und bei -78° zu 5,2 g Diäthylborchlorid (50 mMol) langsam unter Rühren getropft. Die Lösungsmittel werden abdestilliert. Die anschließende Fraktionierung erbrachte 2,3 g 2-(5-Methyl-thienyl)-diäthylboran (28 %) als klare, farblose Flüssigkeit vom Sdp. $59\text{--}63^\circ/1$.

F₃) Die Reaktion wird analog zu F₁) durchführt. Lediglich die Darstellung des Lithiumsalzes erfolgte ohne Zusatz von Äther.

F₄) 2-Furyl-bis(dimethylamino)-boran

3,4 g Furan (0,05 Mol) in 10 ml Äther werden zusammen mit 31,8 ml Butyllithium in Hexan (1,57 mmol/ml) 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Zu der Suspension wird bei Raumtemperatur unter Rühren 6,72 g ClB(NMe₂)₂ zugetropft. Nach Entfernen der Lösungsmittel lieferte die fraktionierte Destillation neben viel B(NMe₂)₃ 1,25 g (15 %) 2-Furyl-bis(dimethylamino)-boran vom Sdp. 38-42°/1 als wasserklare Flüssigkeit.

G) Tris(trimethylsilylmethylamino)-boran¹⁴²⁾

Bei -78° werden zu 22 g Heptamethyldisilazan (0,13 Mol) langsam unter Rühren 10,5 g BBr₃ (0,042 Mol) getropft. Man läßt die Lösung langsam auf Raumtemperatur kommen. Die fraktionierte Destillation lieferte neben Me₃SiBr, unverbrauchtem Heptamethyldisilazan 6,1 g (46 %) Tris(trimethylsilylmethylamino)-boran vom Sdp. 86-90°/0,65 als klare, farblose Flüssigkeit. (Lit.¹⁴²⁾ 55-57°/10⁻³)

H) Tris(N-pyrrolyl)-boran¹⁴⁹⁾

Zu 6,55 g Triäthylamin-boran (57 mmol) tropft man langsam unter kräftigem Rühren bei 105° 11,4 g Pyrrol (0,17 Mol). Dabei entweicht Wasserstoff. Das freigesetzte Triäthylamin wird laufend

abdestilliert. Der feste Rückstand liefert bei der fraktionierten Sublimation bei 0,5 Torr drei Fraktionen, von denen die erste stark verunreinigt ist. Nach dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum enthält sie dimeres Pyrrolidinoboran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{NBH}_2$)₂, das durch die Hydrierung von Pyrrol entstanden sein kann. Auch das Protonenresonanzspektrum zeigt CH_2 -Gruppen an.

Die wiederholte Sublimation der beiden anderen Fraktionen liefert schließlich NMR-spektroskopisch reines Tris(N-pyrrolyl)-boran vom Fp. $208\text{--}212^\circ$ (Lit.¹⁴⁹) 212° .

I) 2-N-Pyrrolyl-1,3,2-dithiaborolan

Zu einer Suspension von 7,8 g Pyrrolkalium (74,4 mMol) in 80 ml Benzol gibt man bei Raumtemperatur langsam 9,65 g 2-Chlor-1,3,2-dithiaborolan (70 mMol). Nach 1/2-stündigem Rühren filtriert man vom Unlöslichem ab und entfernt das Benzol. Der braune feste Rückstand ergibt nach Sublimation bei $60^\circ/1$ Torr farblose Kristalle. Ausbeute 5,25 g (42 %) 2-N-pyrrolyl-1,3,2-dithiaborolan, Fp. $60\text{--}63^\circ$.

J) Tris(N-2,5-dimethylpyrrolyl)-boran

Eine Lösung von 11,41 g 2,5-Dimethylpyrrol (119,3 mMol) in 50 ml THF wird langsam mit 12,6 ml einer Lösung von Diboran in THF (3,19 mMol/ml) versetzt. In exothermer Reaktion entwickelt sich Wasserstoff. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wird das THF abdestilliert. Die Fraktionierung des braun-schwarzen Rückstandes ergab ziemlich viel 2,5-Dimethylpyrrol und bei $106\text{--}112^\circ/10^{-3}$ 3,81 g (32,5 %) Tris(N-2,5-dimethylpyrrolyl)-boran als farbloses, wachsartiges Produkt.

K) Die Donor-Verbindung wird vorgelegt. Äquimolare Mengen einer Lösung von BH_3 in THF werden zugegeben. Das THF wird abgezogen, das Addukt bleibt zurück.

Zur Darstellung der Trimethyl- und Triäthylboran-Addukte wird auf die Zulassungsarbeit von Fräulein R. Dietrich¹²¹⁾ verwiesen.

D.III. Dank

Herrn Dr. W. Becker und Herrn Dipl.Chem. G. Schmidt-Sudhoff danke ich für die Anleitung zur Meßtechnik von 14-N- bzw. 11-B-Kernresonanz. Bei Frau H. Noßmann und Fräulein G. Bienlein möchte ich mich hiermit für die Aufnahme vieler 1-H-NMR-Spektren bedanken.

Für die Durchführung von N- und C/H-Analysen bin ich Frau E. Moser und Herrn G. Schöner zu Dank verpflichtet.

Für die gute Zusammenarbeit bei der Darstellung von N-Pyrrolyl-Derivaten möchte ich mich bei Herrn cand.chem. W. Winterstein¹¹³⁾ bedanken. Fräulein R. Dietrich hat mich bei der Herstellung vieler Addukte und Salze von Heterocyclen unterstützt¹²¹⁾.

Dankenswerter Weise überließen mir die Herren Dr. R. Köster, Prof.Dr. P. Szarvas, Prof.Dr. H. W. Roesky und Dr. A. Meller einige Verbindungen zur Vermessung der 14-N- und 11-B-Kernresonanz.

Nicht zuletzt aber möchte ich allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die Unterstützung danken. Besonderen Dank schulde ich den Herren Dipl.Chem. W. Tinhoff, Dipl.Chem. D. Nölle, Dipl.Chem. R. Schwerthöffer, Dipl.Chem. W. Storch und Dipl.Chem. U. Schuchardt, die mir eine große Anzahl von Meßsubstanzen zur Verfügung stellten.

E. Zusammenfassung

E.I. Dreibindige Bor-Stickstoff-Verbindungen

- a) Die ^{14}N -Resonanz belegt eine zunehmende Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Stickstoff durch $\text{BN} \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{B}$ -Bindung in Form einer Tieffeldverschiebung von $\delta^{14}\text{N}$. Die ^{11}B -Resonanz unterstützt diese Folgerung durch einen steigenden Abschirmungsgewinn gegenüber Bortrialkyl bei zunehmender Alkylsubstitution am Bor.
- b) Der Einfluß von Alkylsubstituenten am Bor auf $\delta^{14}\text{N}$ ist in den meisten Fällen gering. Die N-Alkylsubstitution in Aminoboranen und ihr Einfluß auf $\delta^{14}\text{N}$ ist mit der Alkylsubstitution in Aminen vergleichbar.
- c) Ein Vergleich von $\delta^{14}\text{N}$ von Aminoboranen mit $\delta^{14}\text{N}$ von Harnstoffderivaten, Amiden, Imiden, Urethanen, Isothiuroniumsalzen, Guanidinium-, Amidinium- und Immoniumsalzen, in denen ähnliche Bindungsverhältnisse wie in den Aminoboranen vorliegen, belegt analoge Einflüsse und bestätigt somit die Vorstellungen über die BN -Bindung in Aminoboranen.
- d) Die Tatsache, daß die ^{14}N -Resonanz als Sonde für die Beanspruchung des freien Elektronenpaares bzw. der Elektronendichte am N-Atom dienen kann, ermöglicht die Beurteilung der π -Rückbindungsfähigkeit anderer Liganden. In dieser Hinsicht erweisen sich ^{14}N -NMR-Messungen als zuverlässigere Indiz als die ^{11}B -Resonanz, die nur die Summe aller Einflüsse am Bor spiegelt, während $\delta^{14}\text{N}$ bei Gegenwart von anderen Gruppen am Bor, wie z. B. OR , SR , PR_2 , F , Cl , Br , J , bessere Auskunft über die BN -Bindung erteilt.
- e) Für in 2-Stellung substituierte Heteroaromaten (Thiophen, N-Methylpyrrol, Furan) konnte die Wechselwirkung zwischen dem freien p_z -

Orbital des Bors und benachbarten C=C-Doppelbindungen nachgewiesen werden. Aus den δ_{11-B} -Daten läßt sich eine "Aromatizitätsskala" erstellen.

Aromatische Systeme in Nachbarschaft zum Bor bewirken eine Tieffeldverschiebung von δ_{14-N} in Verbindungen des Typs $(Ar)_3B(NR_2)_n$ ($n=1,2$). Ihre Ursache konnte nicht geklärt werden.

- f) In Borazin liegt δ_{14-N} bei tieferem Feld, als man auf Grund von δ_{11-B} erwarten sollte. Dies wird als Indiz auf eine hinreichende Delokalisierung der p_z -Elektronenpaare der N-Atome gewertet.

Andere, π -bindungsfähige Substituenten am Bor üben einen geringeren Einfluß auf δ_{14-N} aus als in Aminoboranen.

- g) In den Diborylaminen wird δ_{14-N} im Vergleich zu Monoamino-dialkylboranen nochmals zu tiefem Feld verschoben. Dies spricht in Analogie zu den Imiden für eine weitere Verminderung der Elektronendichte am Stickstoff.
- h) Die δ_{11-B} -Daten von N-Silylamino-boranen deuten auf eine schlechtere π -Wechselwirkung zwischen Bor und Stickstoff im Vergleich zu einfachen Aminoboranen hin. Die $14-N$ -NMR-Messungen bestätigen diesen Schluß. Die Tieffeldverschiebung vom Tris(N-silylamino)-boran zum Mono(N-silylamino)-boran ist nur etwa halb so groß wie bei einfachen Aminoboranen.
- i) Die δ_{11-B} -Werte von N-Dimethylboryl-sulfonamiden belegen eine schwache BN-Bindung, da der SO_2R -Rest mit der R_2B -Gruppe erfolgreich um das freie Elektronenpaar am Stickstoff konkurriert.

- j) N-borylierte Heteroaromaten zeigen eine merkliche BN- π -Wechselwirkung, obwohl das freie Elektronenpaar zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems benötigt wird. Die BN- π -Rückbindung wird stark von sterischen Verhältnissen beeinflusst. Das Phenothiazin erweist sich auch auf Grund von NMR-Daten als nicht aromatisch.
- Die Protonenspektren N-borylierter Heteroaromaten spiegeln den Einfluß von Anisotropieeffekten durch Ringströme wieder.

E.II. Bor-Stickstoff-Verbindungen mit vierbindigem Bor

- a) $\delta^{14}\text{N}$ - und $\delta^{11}\text{B}$ -Daten von Amin-Boran-Addukten und Ammoniumsalzen lassen sich mit $\delta^{13}\text{C}$ -Daten von isosteren und isoelektronischen Alkanen vergleichen. Es ergeben sich lineare Beziehungen.
- b) Verwendet man als Donoren Stickstoffverbindungen, die sp^2 -hybridisierten Stickstoff enthalten, so läßt sich an Hand von $\Delta^{11}\text{B}$ - und $\Delta^{14}\text{N}$ -Daten zwischen 5-Ring- und 6-Ring-Heteroaromaten unterscheiden. Die ^{14}N -Hochfeldverschiebung bei der Addukt- und bei der Salzbildung deutet darauf hin, daß σ_p den Hauptanteil zu $\delta^{14}\text{N}$ in Heteroaromaten liefert. Es wird zudem ersichtlich, daß die koordinative BN-Bindung in den Heteroaromat-Boran-Addukten noch einen beträchtlichen paramagnetischen Anteil zu $\delta^{14}\text{N}$ beiträgt. Sterische Hindernisse bei der Adduktbildung verstärken diesen Anteil für $\delta^{14}\text{N}$ und $\delta^{11}\text{B}$. $\delta^{14}\text{N}$ gibt auch Auskünfte über die Lewisazidität von BR_3 durch die Verschiebungsdifferenzen $\Delta^{14}\text{N}$ und $\Delta^{11}\text{B}$. Die Kernresonanzmessungen an Azolen beweisen, daß nur der Stickstoff, dessen freies Elektronenpaar nicht zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems benötigt wird, zur Adduktbildung fähig ist.

E.III. Amine, Silylamine, Heterocyclen

- a) $\int 14-N$ von Aminen wird mit zunehmender Alkylsubstitution und steigendem +I-Effekt der Substituenten zu tiefem Feld verschoben. Dieser Effekt entspricht der $13-C$ -Resonanz von Alkanen. Wasserstoffbrückenbindungen führen zu größeren Linienbreiten und beeinflussen die Lage des Resonanzsignals.
- b) Die $14-N$ -Resonanz von Trimethylsilylaminen ist gegenüber vergleichbaren Aminen hochfeldverschoben, was auf einen sp^2 -hybridisierten Stickstoff mit erhöhter Ladungsdichte in Kernnähe hindeutet. Werden die Methylgruppen am Silizium durch Chlor ersetzt, so findet man eine Tieffeldverschiebung von $\int 14-N$. Sie wird durch Elektronendichteminderung als Folge induktiver und/oder mesomerer Effekte gedeutet.
- c) Bei den Heteroaromaten, die Stickstoff enthalten, kann man mittels $14-N$ -Resonanz zwischen zwei verschieden gebundenen Stickstoffen unterscheiden. Bei vergleichsweise hohem Feld erscheint die $14-N$ -Resonanz des Stickstoffs vom Pyrroltyp während $\int 14-N$ des Stickstoffs, dessen freies Elektronenpaar nicht zur Aufrechterhaltung des aromatischen Systems benötigt wird, bei tieferem Feld liegt. Der Beitrag, den dieses freie Elektronenpaar zu $\int 14-N$ liefert, wird besonders deutlich, wenn man $\int 14-N$ des N-Pyrrolylanions betrachtet. Dort sollte eine größere Ladungsdichte eine Hochfeldverschiebung von $\int 14-N$ hervorrufen, beobachtet wird jedoch eine beachtliche Tieffeldverschiebung (-57 pp). Die Erklärung kann in einer Absenkung der mittleren Anregungsenergie ΔE liegen, da nun ein $n-\pi^*$ -Übergang möglich ist.

F. Literaturverzeichnis

- 1) H. Nöth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966)
- 2) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Org.Met.Chem. 12, 23 (1968)
- 3) A. Meller, Org.Met.Chem.Rev. 2, 1 (1967)
- 4) H. J. Becher, Z.Anorg.Allg.Chem. 291, 151 (1957)
- 5) H. A. Skinner und N. B. Smith, J.Chem.Soc.(London) 1954, 2324
- 6) H. A. Skinner und N. B. Smith, J.Chem.Soc.(London) 1954, 3930
- 7) A. H. Clark und G. A. Anderson, Chem.Comm. (London) 1969, 1082
- 8) F. B. Clippard jun. und L. S. Bartell, Inorg.Chem. 9, 2349 (1970)
- 9) G. J. Bullen und N. H. Clark, J.Chem.Soc. (London) A 1970, 992
- 10) M. Kämper, Dissertation, Universität München, 1968
- 11) E. Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182 (1948)
- 12) W. Beck, W. Becker, H. Nöth und B. Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883 (1972)
- 13) J. A. Pople, W. G. Schneider und H. J. Bernstein
High-Resolution-NMR, McGraw Gill Book Company Inc.
New-York, Toronto, London 1959
- 14) W. E. Lamb, Phys.Rev. 60, 817 (1941)
- 15) N. F. Ramsey, Phys. Rev. 78, 699 (1950)
- 16) A. Saika und C. P. Slichter, J.Chem.Phys. 22, 26 (1954)
- 17) C. J. Jameson und H. S. Gutowski, J.Chem.Phys. 40, 1714 (1964)
- 18) H. Spiessacke und W. G. Schneider, J.Chem.Phys. 35, 722 (1961)
- 19) J. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe
High-Resolution-NMR-Spectroscopy, Pergamon Press, London 1966
- 20) D. R. Armstrong und P. G. Perkins, Chem.Comm. (London) 1965, 337
- 21) C. D. Good und D. M. Ritter, J.Amer.Chem.Soc. 84, 1162 (1962)
- 22) R. J. Thompson und J. C. Davis, Inorg.Chem. 4, 1464 (1965)
- 23) H. C. Beachell und D. W. Beistel, Inorg.Chem. 3, 1028 (1964)

- 24) R. A. Hegstrom, W. E. Palke und W. N. Lipscomb, J.Chem.Phys. 46, 920 (1967)
- 25) W. Mulliken, Chem.Rev. 41, 207 (1947)
- 26) C. W. Kern und W. N. Lipscomb, J.Chem.Phys. 37, 260 (1962)
- 27) S. I. Chan und A. S. Dubin, J.Chem.Phys. 46, 1745 (1967)
- 28) M. Karplus und J. A. Pople, J.Chem.Phys. 38, 2803 (1963)
- 29) V. M. S. Gil und J. N. Murrell, Trans.Farad.Soc. 60, 248 (1964)
- 30) T. Kai Wu, J.Chem.Phys. 49, 1139 (1968)
- 31) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski und G. A. Webb, Tetr.Hedr.L. 27, 3129 (1971)
- 32) M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski, G. A. Webb und Z. Grabowski, Tetr.Hedr.L. 28, 637 (1972)
- 33) T. Tokukiro und G. Fraenkel, J.Amer.Chem.Soc. 91, 5005 (1969)
- 34) R. Lichter, Determination of organic structures by physical methods, Vol 4, p 195, Ed. F. C. Nachod, J. J. Zuckermann (1971)
- 35) D. W. Davies, Nature, 207, 75 (1965)
- 36) J. B. Lambert und J. D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 87, 4087 (1965)
- 37) R. Grinter und J. Mason, J.Chem.Soc. (London) A 1970, 2196
- 38) A. J. Sadlez, Org.Magn.Res. 2, 63 (1970)
- 39) E. G. Paul und D. M. Grant, J.Amer.Chem.Soc. 86, 2984 (1964)
- 40) P. Lindemann und J. Q. Adams, Anal.Chem. 43, 1245 (1971)
- 41) E. R. Malinowski, T. Vladimiroff und R. F. Tavares, J.Phys.Chem. 70, 2046 (1966)
- 42) T. Vladimiroff, E. R. Malinowski, J.Chem.Phys. 46, 1830 (1967)
- 43) R. L. Lichter und J. D. Roberts, J.Amer.Chem.Soc. 94, 2495 (1972)
- 44) J. S. Hartmann und G. J. Schrobilgen, Inorg.Chem. 11, 940 (1972)
- 45) B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J.Amer.Chem.Soc. 89, 5294 (1967)

- 46) D. Herbison-Evans und R. E. Richards, Mol.Phys. 8, 19 (1964)
- 47) M. Witanowski und H. Januszewski, Can.J.Chem. 47, 1321 (1969)
- 48) W. Becker, Dissertation, Universität München, 1971
- 49) B. Wrackmeyer, Diplomarbeit, Universität München, 1971
- 50) a) H. Nöth, Chem.Ber. 104, 558 (1971)
b) R. Ullmann, Diplomarbeit, Universität München, 1971
- 51) B. F. Spielvogel und J. M. Purser, J.Amer.Chem.Soc. 93, 4418 (1971)
- 52) M. Witanowski, J.Amer.Chem.Soc. 90, 5683 (1968)
- 53) P. Hampson und A. Mathias, Mol.Phys. 11, 541 (1966)
- 54) P. Hampson und A. Mathias, Mol.Phys. 13, 361 (1967)
- 55) E. F. Mooney, Annual Review of NMR-Spectroscopy, Vol 2, p 125 (1969), siehe auch dort zitierte Literatur
- 56) F. A. Davis, I. J. Turch und D. N. Greenley, J.Org.Chem. 36, 1300 (1971)
- 57) H. Nöth und I. Kronawitter, Chem. Ber. 105, 2423 (1972)
- 58) C. F. Poranski und W. B. Moniz, J.Phys.Chem. 71, 1142 (1967)
- 59) Verbindungen dieses Typs sind nur unzureichend charakterisiert:
vgl. H. Steinberg und R. J. Brotherton, Organoboron-Chemistry, Vol. II, John Wiley, New-York, 1966
- 60) S. G. Shore, J. L. Christ, J. R. Long und A. D. Coon, J.Chem.Soc. Dalt. Trans. 1972, 1123
- 61) W. Siebert, F. R. Rittig und M. Schmidt, J.Org.Met.Chem. 22, 511 (1970)
- 62) K. Niedenzu, B. J. Busse und C. D. Miller, Inorg.Chem. 9, 977 (1970)
- 63) W. Siebert, E. Gast und M. Schmidt, J.Org.Met.Chem. 28, 329 (1970)
- 64) a) H. Vahrenkamp, J.Org.Met.Chem. 28, 181 (1971)
b) H. Vahrenkamp, J.Org.Met.Chem. 28, 167 (1971)

- 65) H. Bock und W. Fuss, Chem.Ber. 104, 1687 (1971)
- 66) U. Schuchardt, Dissertation, Universität München, 1973
- 67) H. Nöth und W. Schrägle, Chem.Ber. 97, 2218 (1964)
- 68) H. Nöth und W. Schrägle, Chem.Ber. 97, 2374 (1964)
- 69) H. Nöth und W. Becker, Chem.Ber. 105, 1962 (1972)
- 70) P. G. Perkins und D. R. Armstrong, Chem.Comm. (London) 1965, 337
- 71) P. N. Gates, E. F. Mooney und D. C. Smith, J.Chem.Soc. (London) 1964, 3511 ~
- 72) H. Landesmann und R. E. Williams, J.Amer.Chem.Soc. 83, 2663 (1961)
- 73) K. Hensen und K. P. Messer, Theor.Chim.Acta 9, 17 (1967)
- 74) D. R. Armstrong und P. G. Perkins, J.Chem.Soc. (London) A 1967, 123
- 75) P. G. Perkins und D. H. Wall, J.Chem.Soc. (London) A 1966, 235
- 76) Z. V. Zvonkova, Kristallografica 3, 564 (1958)
- 77) H. J. Becher, Z.Anorg.Allg.Chem. 271, 243 (1953)
- 78) W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, Spectr.Chim.Acta 21, 995 (1965)
- 79) M. F. Lappert, M. R. Litzow, J. B. Pedley, P. N. K. Riley und A. Tweedale, J.Chem.Soc. (London) A 1968, 3105
- 80) H. Kato, K. Yamaguchi, T. Yonezawa und K. Fukui, Bull.Chem.Soc.Jap. 38, 2144 (1965)
- 81) D. R. Armstrong und P. G. Perkins, Theor.Chim.Acta 4, 352 (1966)
- 82) J. A. Ladd, W. J. Orville-Thomas und B. C. Cox, Spectr.Chim.Acta 19, 1911 (1963)
- 83) F. A. Davis, M. J. S. Dewar und R. Jones, J.Amer.Chem.Soc. 90, 706 (1968)
- 84) S. A. Fieldhouse und I. R. Peat, J.Phys.Chem. 73, 275 (1969)
- 85) H. Saito und K. Nukuda, J.Amer.Chem.Soc. 93, 1072 (1971)

- 86) J. Kroner, Unveröffentlichte Berechnungen, Universität München, 1971
- 87) K. Nasfey und W. S. Brey jun., Inorg.Chem. 8, 1703 (1969)
- 88) J. Nagy, P. Hencsei und E. Gergö, Z.Anorg.Allg.Chem. 367, 293 (1969)
- 89) R. A. Jones, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol 11, p 383
Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, New York - London, 1970
- 90) R. Schwerthöffer, Unveröffentlichte Untersuchungen, Universität München, 1972
- 91) H. Bock und W. Fuss, Z.Nat.Forsch. 26 b, 525 (1971)
- 92) D. R. Armstrong und P. G. Perkins, Theor.Chim.Acta 15, 413 (1969)
- 93) T. D. Coyle, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, J.Chem.Soc. (London) 1961, 3103
- 94) H. Gilman und D. A. Shirley, J.Amer.Chem.Soc. 71, 1870 (1949)
- 95) P. Bosshard und C. H. Eugster, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 7, p 411 (1966) Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, New York
- 96) D. A. Shirley, B. H. Gross und P. A. Rousell, J.Org.Chem. 20, 225 (1955)
- 97) D. Tille, Z. Anorg.Allg.Chem. 384, 136 (1971)
- 98) H. Grundke und P. I. Paetzold, Chem.Ber. 104, 1136 (1971)
- 99) N. N. Greenwood, P. G. Perkins und M. E. Twentyman, J.Chem.Soc. (London) A 1967, 2109
- 100) A. R. Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol.2, Academic Press, New-York, London, (1968)
- 101) S. Gronowitz und A. Bugge, Acta Chem.Scand. 22, 59 (1968)
- 102) S. Gronowitz, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol.1, p 1, (1963),
Ed. A. R. Katritzky, Academic Press, New York - London
- 103) W. Fuss, Dissertation, Universität Frankfurt, 1971
- 104) S. D. Peyerimhoff und R. J. Buenker, Theor.Chim.Acta 19, 1 (1970)
- 105) D. T. Beachley jun., J.Amer.Chem.Soc. 92, 5372 (1970)
- 106) M. R. Chakrabarty, C. C. Thompson und W. S. Brey, Inorg.Chem. 6, 518 (1967)

- 107) H. Nöth und H. Vahrenkamp, J.Org.Met.Chem. 16, 337 (1969)
- 108) H. Bürger, Fortschr.Chem.Forsch. 9, 1 (1967)
- 109) J. C. Baldwin, M. F. Lappert, J. P. Pedley und J. A. Treverton
J.Chem.Soc. (London) A 1967, 1980
- 110) K. Hedberg und E. S. Kuljan, Abstracts of international Congress
of pure and applied Chemistry, New-York, Sept. 10-13, 543 (1953)
- 111) S. Sujishi und S. Witz, J.Amer.Chem.Soc. 76, 4631 (1954)
- 112) H. Bock, H. Alt und H. Seidl, Angew.Chem. 80, 906 (1968)
- 113) W. Winterstein, Anorg.Chem. Fortgeschrittenen-Praktikum, Univer-
sität München, 1971
- 114) H. Gahn, Zulassungsarbeit, Universität München, 1966
- 115) I. Geissler, Dissertation, Universität Marburg, 1969
- 116) W. Storch, Dissertation, Universität München, 1973
- 117) J. C. Weis, Dissertation, Universität München, 1972
- 118) P. Marsaw, Acta Cryst. B 27, 42 (1971)
- 119) J. J. H. MacDowell, Acta Cryst. B 25, 2195 (1969)
- 120) C. Boden und I. Silberg, Advances in Heterocyclic Chemistry, Vol. 9,
p 321 (1968), Ed. A. R. Katritzky,
- 121) R. Dietrich, Zulassungsarbeit, Universität München, 1972
- 122) P. A. Barfield, M. F. Lappert und J. Lee, Proc.Chem.Soc. (London)
1961, 421
- 123) G. E. Ryschkewitsch, W. S. Brey jun. und A. Saji, J.Amer.Chem.Soc.
83, 1010 (1961)
- 124) H. J. Becher und H. T. Baechle, Chem.Ber. 98, 1317 (1965)
- 125) H. Fukui, S. Shimokowa und J. Sohma, Mol.Phys. 18, 217 (1970)
- 126) T. D. Coyle und F. G. A. Stone, Progress in Boron Chemistry, Vol. I,
p 83, Ed. H. Steinberg und A. L. Mc Closkey, Pergamon Press, 1964
und dort zitierte Literatur

- 127) M. Witanowski und H. Januszewski, Mol.Phys. 23, 1071 (1972)
- 128) K. Henson und K. P. Messer, Chem.Ber., 102, 957 (1969)
- 129) L. O. Anderson, J. Mason und W. van Bronswijk, J. Chem.Soc. (London) A 1970, 296
- 130) T. K. Wu, J.Chem.Phys. 51, 3622 (1969)
- 131) H. C. Brown, J. Chem.Soc. 1956, 1248
- 132) E. F. Mooney, M. A. Quaseem und P. H. Winson, J.Chem.Soc. (London) B 1968, 224
- 133) E. F. Mooney und M. A. Quaseem, J.Inorg.Nucl.Chem. 30, 1439 (1968)
- 134) S. Trofimenko, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3903 (1967)
- 135) S. Trofimenko, J.Amer.Chem.Soc. 89, 3165 (1967)
- 136) E. E. Erickson und F. C. Gunderloy, J.Org.Chem. 24, 1161 (1959)
- 137) D. W. Aubrey und M. F. Lappert, J.Chem.Soc. (London) 1959, 2927
- 138) R. Bramley, B. N. Figgis und R. S. Nyholm, J.Chem.Soc. (London) A 1967, 861
- 139) J. E. Burch, W. Gerrard und E. F. Mooney, J.Chem.Soc. (London) 1962, 2200
- 140) B. M. Mikhailov und N. S. Fedotov, C.A. 51, 1376 f (1957)
Izvest.Akad.Nauk SSSR, Otdel Khim Nauk 1956, 1511
- 141) H. Vahrenkamp, Diplomarbeit, Universität München, 1965
- 142) H. Nöth und J. M. Sprague, J.Org.Met.Chem. 22, 11 (1970)
- 143) R. Fessenden und D. F. Crowe, J.Org.Chem. 25, 598 (1960)
- 144) G. J. A. van der Kerk und J. G. A. Luitjen, Rec.Trav.Chim. 82, 1181 (1963)
- 145) K. Niedenzu, P. J. Busse und C. D. Miller, Inorg.Chem. 9, 977 (1970)
- 146) A. Meller und H. Maracek, Monatshefte Chemie 98, 2336 (1967)
- 147) Tai-Tzer Wang, P. J. Busse und K. Niedenzu, Inorg.Chem. 9, 2150 (1970)

- 148) K. Niedenzu, Fortschr.Chem.Forschg. 15, 146 (1970)
- 149) a) R. Koester, H. Bellut und S. Hattorie, Liebigs Ann.Chem. 720, 1 (1969)
- b) H. Bellut und R. Koester, Liebigs Ann.Chem. 738, 86 (1970)
- 150) B. M. Fung und S. C. Wei, J.Magn.Res. 3, 1 (1970)
- 151) R. C. Osthoff und S. W. Kantor, Inorganic Synthesis, Vol.5, p 55, Ed. T. Moeller, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New-York - Toronto - London, (1957)
- 152) W. Sundermeyer und W. Verbeek, C.A. 68, P 2989 g (1967)
- 153) P. I. Paetzold und W. Hanson, Z.Anorg.Allg.Chem. 345, 79 (1966)
- 154) H. Nöth und W. Storch, Synth.Inorg.Metal-Organ.Chem. 1, 197 (1971)
- 155) J. E. Burch, W. Gerrard, M. Howarth und E. F. Mooney, J.Chem. Soc. (London) 1960, 4916
- 156) R. J. Brotherton, A. L. Mc Closkey, L. L. Petterson und H. Steinberg, J.Amer.Chem.Soc. 82, 6242 (1960)
- 157) A. J. Banister, N. N. Greenwood, B. P. Straughan und J. Walker, J.Chem.Soc. (London) 1964, 995
- 158) M. P. Brown, H. B. Silver, D. W. Hunt und A. E. Dann, J.Chem.Soc. (London) 1962, 4648
- 159) H. C. Brown und P. A. Tierney, J.Amer.Chem.Soc. 80, 1552 (1958)
- 160) H. C. Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 374 (1945)
- 161) R. Koester, Liebigs Ann.Chem. 618, 31 (1958)
- 162) G.R. Eaton und W.N. Lipscomb, NMR-Studies of Boron-Hydrides and related Compounds, W.A. Benjamin, Inc., New York - Amsterdam, (1969)
-

Lebenslauf

Ich wurde am 30. Juli 1947 in Coburg als 4. Kind des Buchhalters Fritz Wrackmeyer und seiner Ehefrau Marie-Louise, geb. Otto, geboren.

Von 1953 bis 1957 besuchte ich die Volksschule in Coburg-Cortendorf. Ab 1957 war ich Schüler an der Oberrealschule "Ernestinum" in Coburg, wo ich im Juli 1966 das Abitur bestand.

Im Winter-Semester 1966/67 begann ich mit dem Chemie-Studium an der Universität München. Dort legte ich im Oktober 1968 das Vor-diplom und im Oktober 1970 die mündliche Prüfung zum Hauptdiplom ab. Die Diplomarbeit, die am 21. März 1971 angenommen wurde, fertigte ich unter Anleitung von Prof. Dr. H. Nöth an. Unter gleicher Leitung konnte ich von April 1971 bis Oktober 1972 die Doktorarbeit durchführen.

Seit Mai 1972 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Bernd Wrackmeyer

